

**UNIV. OF  
TORONTO  
LIBRARY**



Digitized by the Internet Archive  
in 2009 with funding from  
University of Toronto





*Sermones*  
*Finska Vetenskaps-Societeten*  
SOCIETAS SCIENTIARUM FENNICA

# COMMENTATIONES PHYSICO-MATHEMATICAE

TOMUS I



234082  
6.1.29

HELSINGFORS 1922—1923

14

Q  
60  
F 555  
t.1

III

EX DECRETO  
SOCIETATIS SCIENTIARUM FENNICAЕ  
**AUGUSTO FRIDERICO SUNDELL**  
VIRO DOCTISSIMO  
DE SOCIETATE OPTIME MERITO  
OCTOGENARIO  
HOC VOLUMEN, CUIUS ET IPSE PARTICEPS FUIT,  
SUMMA VERECUNDIA  
DEDICAVIT  
SECTIO MATHEMATICO-PHYSICA

---

13

INDEX:

	Pag.
1. A. F. SUNDELL, Den elektriska gnistans ledningsmotstånd . . . . .	1—34
2. EDVIN A. STÖR-RANK, Untersuchungen über die Zapfenreibung in keilnutenförmigen Lagern . . . . .	1—36
3. E. ENWALD, Bestimmung von Restitutionskoeffizienten . . . . .	1—10
4. ELISA LAAMANEN, Bestimmung der Kapillaritätskonstanten verschiedener Alkohole und ihrer Gemische mit Wasser . . . . .	1—7
5. GRETA TIGERSTEDT, Bestimmung der inneren Reibung von Natrium- und Kaliumsulphatlösungen . . . . .	1—8
6. TOINI KANTELE, Bestimmung der inneren Reibung von Natrium- und Kaliumtartratlösungen . . . . .	1—6
7. E. W. YLÖNEN, Bestimmung der spezifischen Gewichte und Volumina von Gemischen aus Nitrobenzol, Petroleum und Toluol bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	1—18
8. HERMAN SUOMINEN, Bestimmung der spezifischen Ausdehnung von Kupfer- und Zinksulphatlösungen . . . . .	1—6
9. ANNA DANNHOLM, Bestimmung der spezifischen Wärme und des spezifischen Gewichtes einiger Minerale . . . . .	1—10
10. J. A. LINNAVUORI, Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der spezifischen Wärme von Antimon-Blei Legierungen . . . . .	1—13
11. J. MARTTINEN und J. R. TIIHONEN, Bestimmung der spezifischen Wärme von Zink- und Zinnmalgamen . . . . .	1—10
12. RAUHA LAKSONEN, Bestimmung der Verdünnungswärme für $Na_2CO_3$ -Lösungen . . . . .	1—14
13. LYYLI LEHTONEN, Bestimmung der Lösungswärmen von $Na$ -, $K$ -, $NH_4$ -, $Ca$ -, $Sr$ - und $Ba$ -Klorid mittels des Eiskalorimeters . . . . .	1—9
14. GUSTAV AHLMAN und GÖSTA ENROOS, Bestimmung der optischen Brechungsquotienten von Kaliumnitratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen . . . . .	1—7

15. A. HJ. SAVOLAHTI, Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von Ammoniumnitrat- und Kaliumnitratlösungen sowie von einigen Gemischen aus beiden . . . . . 1—10
16. GERDA MINNI, Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von Milch bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen . . . . . 1—5
17. TOIVO TUUKKANEN, Über die Absorption des Lichtes in Wasserlösungen von Milch, Kalk und Lehm . . . . . 1—17
18. PEKKA SIVOLA, Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen aus Toluol mit Petroleum und Toluol mit Rizinusöl . . . . . 1—7
19. HILGER BROMMELS, Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten und des elektrischen Leitungsvermögens des Eises. . . . . 1—5
20. MARTTI af HÄLLSTRÖM, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Zink- und Kupfersulphatlösungen und ihrer Gemische . . . . . 1—12
21. OSSIAN JÄÄMAA und YRJÖ E. G. LEINBERG, Bestimmungen des elektrischen Leitungswiderstandes von Metallpulvern und von ihren Gemischen mit nicht leitenden Pulvern . . . . . 1—20
22. E. PALMÉN und H. WÄYRYNEN, Untersuchungen über die Ayrton'sche Relation für den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden . . . . . 1—18
23. BRUNO QVIST, Über die Widerstandsänderungen von Wismut und Nickel im magnetischen Felde . . . . . 1—8
24. BERTEL HEDSTRÖM, Über die Einwirkung von Relationen, Stößen und Schlägen auf das Moment eines Magneten . . . . . 1—13
25. J. H. LINDSTRÖM und ROLF NEVANLINNA, Untersuchung des Kohärerwiderstandes als abhängend von der Entfernung des Oszillators . . . . . 1—10
26. N. J. TOIVONEN, Über das chemische und optische Verhalten einiger Bicyklopentan- und Cyclopentan derivate . . . . . 1—33
27. E. STENFORS, Ein Satz über völlig stetige geschlossene Kurven . . . . . 1—5
28. F. V. FINNBERG, Einige Bestimmungen des Gehaltes der atmosphärischen Niederschläge an Stickstoffver-

	Pag.
bindungen, ausgeführt in Storkyrö (Finnland) 1921— 1922. . . . .	1—9
29. ANDERS DONNER, Redogörelse för fortgången av de astrofotografiska arbetena å observatoriet i Hel- singfors under tiden juni 1921 till maj 1922 . . . . .	1—8
30. E. SCHÖNBERG, Eine Sonderklasse veränderlicher Sterne, mit einer Tafel . . . . .	1—34
31. PEHR CEDERCREUTZ, Das Funkenpotential von Kugelektroden bei Ladung durch sehr schnelle elekt- rische Schwingungen . . . . .	1—14
32. LAURI LEHTO, Untersuchungen über die Schwin- gungen von Flüssigkeiten in U-förmigen Röhren . . . . .	1—36
33. G. NORDSTRÖM, Über das Prinzip von Hamilton für materielle Körper in der allgemeinen Relativitäts- theorie . . . . .	1—42
34. E. G. PETTERSON, Studier över de olika molnfor- mernas förekomst i Helsingfors . . . . .	1—39
35. E. J. NYSTRÖM, Messungen von Restitutionskoeffi- zienten . . . . .	1—11
36. ARTTURI I. VIRTANEN, Über die Propionsäuregärung	1—23
37. JARL A. WASASTJERNA, On the refraction equiva- lents of Ions and the Structure of Compound Ions . . . . .	1—7
38. JARL A. WASASTJERNA, On the Radii of Ions. . . . .	1—25
39. JARL A. WASASTJERNA, L'hydrolyse en solutions aqueuses de sulfhydrate de potassium . . . . .	1—15
40. JARL A. WASASTJERNA, Sur l'hydrolyse du mono- sulfure de potassium . . . . .	1—24
41. ARTTURI I. VIRTANEN, Über die Kaseinspaltung durch Casei-Bakterien und Laktokokken . . . . .	1—13
42. OSC. V. JOHANSSON, Über einige schnelle und wellenförmige Luftdruckschwankungen. . . . .	1—17
43. G. NORDSTRÖM, Über die kanonischen Bewegungs- gleichungen des Elektrons in einem beliebigen elektro- magnetischen Felde . . . . .	1—6

---



# Den elektriska gnistans ledningsmotstånd

af

A. F. SUNDELL

(Inlemnad den 15 maj 1922).

1. *Inledning.* Den elektriska gnistans OHM'ska ledningsmotstånd har varit föremål för åtskilliga undersökningar. Man har bestämt det värme, som utvecklas i den metalliska delen af strömbanan, och funnit det motsvarande arbetet mindre än batteriets urladdade energi samt af denna differens bedömt det i gnistan konsumerade arbetet och dess ledningsmotstånd. Äfven andra indirekta metoder hafva kommit till användning. Man har ock direkt ersatt gnistan med ett metalliskt ledningsmotstånd så stort, att urladdningens effekt i den öfriga strömbanan förblifvit oförändrad. I föreliggande undersökning, som blifvit utförd på Fysikaliska institutet vid Helsingfors universitet, har denna senare metod kommit till användning. Att verkliga resultat vunnits har förf. att tacka det tillmötesgående, hvarmed institutets prefekt Herr professor H.J. TALLQVIST ställt lokal och apparater till förfogande. Professor TALLQVIST har äfven låtit institutets mekaniker förfärdiga flere nya, för undersökningen behöfliga apparater.

Undersökningens resultat böra betraktas såsom i viss grad provisiska. Större delen af den härför använda tiden har förbrukats till förberedande arbeten, konstruktion af apparater och uppsökandet af den lämpligaste metoden för undersökningen. En del konstanter, såsom kondensatorernas kapaciteter, urladdningsbågens sjelfinduktion, den begagnade lufttermometerns allmänna egenskaper, äro endast approximativt utredda. En fördelning på flere specialundersökningar skall, såsom det är att hoppas, frambringa en mera exakt kännedom af ledningsmotståndet i den elektriska gnistan. Denna, af institutets prefekt

under flera år använda arbetsmetod har redan lemnat den experimentella fysiken värdefulla bidrag och skall fortfarande visa sig fruktbringande, då härvid alltid den yttersta noggrannhet kommit till användning.

Med tacksamhet bör omnämñas, att herrar studenter O. M. TALVITIE, H. W. WALLDÉN, V. R. ÖLANDER, S. E. STENIJ och filos. magister J. W. HUUSKONEN deltagit i de förberedande arbetena.

2. *Reostaterna.* En träskifva 115 cm lång, 12 cm bred och 2 cm tjock är försedd i ändarne med uppstående träskifvor 22 cm höga, 6 cm breda och 2 cm tjocka såsom gaflar. Vid dessa äro fästa i riktning emot hvarandra 8,5 cm långa, 3,5 cm breda och 2 cm tjocka ebonitprismer, hvilka äro genomsågade i lodrät riktning intill 1,5 cm från gaflarne; skåran är omkring 2,5 mm vid. I öfre ytan af hvardera hälften är nära änden anbragt en fördjupning, afsedd att upptaga qvicksilfver. Små messingsplåtar<sup>1)</sup> med en i fördjupningen inskjutande spets fastskrufvades i eboniten och äro afsedda att fastklämma ändarne af en 0,25 mm tjock konstantantråd, som är spänd mellan de motstående ebonitprismerna. Långsåt hela apparaten löpa sålunda två parallela metalltrådar af omkring 1 meters längd, hvilka åtskiljas genom en 2 mm tjock glasskifva af 111 cm:s längd och 17,5 cm:s höjd, hvilande på bottenskifvan och inpassad i ebonitstyckenas skårer; glasskifvan skjuter upp 6 cm ofvanom trådarne. Strömbanans ändar insättas i det ena paret qvicksilfverkoppar; genom en fjädrande bygel af tjock messingstråd med nysilfverplattor på ändarne kan ledning åstadkommas öfver glasskifvan mellan de båda metalltrådarne, så att olika längder af dessa kunna insättas i strömbanan. Apparaten kan således betraktas såsom en i det närmaste induktionsfri reostat. Den insatta trådlängden från messingsplåten till kanten af bygelns platta uppmätes med en millimeterskala af papper. Framdeles torde en skala komma att etsas i glasskifvan längsåt konstantantrådarne. Två dylika reostater förfärdigades; vid behof kombineras de medels byglar af grof metalltråd mellan närmaste två par qvicksilfverkoppar. Medels WHEATSTONE's brygga och ohmmeter undersöktes konstantantrådens motstånd och befanns utgöra 0,0854 ohm per centimeter.

3. *Gnistmikrometrarne.* Institutets mekaniker förfärdigade en ny gnistmikrometer. Elektroderna (metallkulor af 2 cm:s diameter) skrufvades på ändarne af horisontala messingsstänger, hvilkas motsatta ändar

<sup>1)</sup> Dessa messingsplåtar anbragtes på förslag af Fysikaliska institutets mekaniker Otto Lind, som förfärdigat dessa apparater.

befunno sig i ebonitstycken anbragta på ändarne af vertikala glasstänger, som hvilade på mellan messingsskenor flyttbara messingsplattor. Den ena plattan kan inställas medels mikrometerskruf af 0,5 mm:s gänghöjd; dess trommel är delad i 50 delar, så att hvarje del motsvarar 0,01 mm. Strömbanans ändar fastklämmas emot messingsstängerna inom ebonithylsorna medels ebonitskrufvar. Jämte denna mikrometer kommo äfven två äldre till användning, visserligen försedda med mikrometerskruf, men svagt byggda. Ett mellan elektroderna inställdt afstånd kontrollerades derför medels messingscylindrar (hörande till en korkborr), hvilkas tjocklek befunnits mycket noga representera 5,6 . . . 15 mm.

4. *Mätflaskan.* Ett glasrör af 4,5 cm:s yttre vidd förseddes på midten in- och utväntigt med stanniolbeläggningar af 8,8 cm:s höjd. Glasets tjocklek var 2,8 mm. Kring öfre och nedre änden af röret äro utväntigt fastklämnda tjocka messingsringar, åtskilda från glaset genom en remsa gummityg. Hvardera ringen har diametralt en tjock messingsbygel af 1 cm:s bredd, genom hvilken en 2,6 mm tjock messingstråd leder till elektroderna (messingskulor af 1 cm:s diameter) inom röret; trådarnas yttre ändar äro försedda med klämskrufvar. Medels en i öfre klämskrufven anbragt grof messingskrok kan mätflaskan upphängas på influensmaskinens ena konduktor. Messingstråden från nedre elektroden är gängad, så att elektroden kan förflyttas mikrometriskt medels en graderad ebonittrommel utanför nedre änden af röret.<sup>1)</sup> Beläggningarna upptaga ungefär tredjedelen af rörets höjd. Den yttre beläggningen är i ledande förbindelse med nedre metallringen medels två 1 cm breda stanniolremssor, på samma sätt den inre beläggningen med öfre metallringen, hvarförutom metallisk ledning förefinnes till öfre elektrodens messingstråd genom ett messingskors, medels hvilket denna elektrod behörigen centreras. Enligt de anfördta dimensionerna beräknas mätflaskans kapacitet till omkring  $22/10^{20}$  sek<sup>2</sup>/cm = 0,00022 mikrofarad, om glasets dielektricitetskonstant antages = 6.

5. *Lufttermometern.* Det var afsedt att urladdningarnas effekt skulle iakttagas medels en galvanometer enligt anordning af ERIK EDLUND<sup>2)</sup>. Emellertid kunde lämplig, väl isolerad koppartråd för galvanometern icke anskaffas; dessutom syntes de starka urladdningarna förändra magnetens moment. Det beslöts derför, att en för ändamålet

<sup>1)</sup> Denna mikrometerinrättnings konstruerades af Herr Lind, som förfärdigat mätflaskan.

<sup>2)</sup> Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 25. 1868, N:o 10.

konstruerad lufttermometer skulle användas i stället för galvanometer. Denna apparats allmänna konstruktion synes af Fig. 1. Två glasrör af 20 cm:s längd och 18 mm:s inre vidd utgöra termometerns reservoarer; glasets tjocklek är 0,5 mm.<sup>1)</sup> Ändarne tillslutas genom korkar, hvilka tätts genom insmält blandning af lika vigtsdelar vax och harts. Luftvolymens längd i röret begränsas härigenom till 18 cm. Genom korkarna ingå messingscylindrar af 5 mm:s tjocklek, mellan hvilka en 0,25 mm tjock konstantantråd (af samma slag som reostattrådarne) af

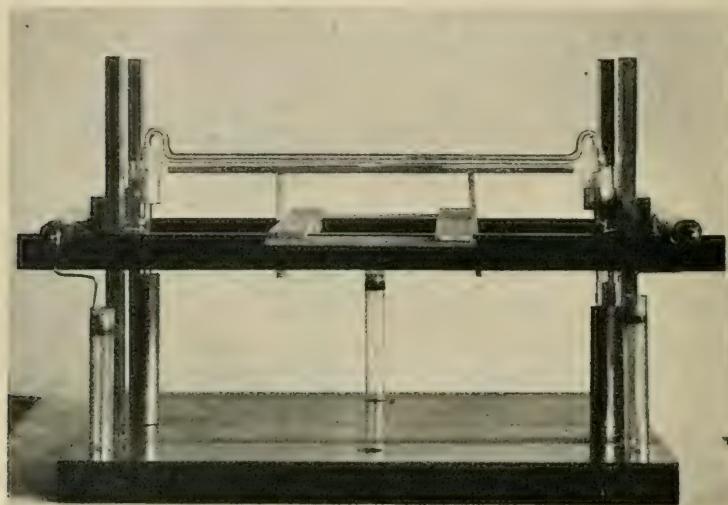


Fig. 1.

17 cm:s längd är utspänd längsåt reservoarens axel. Messingscylinderne skjuta ut från korkarna omkring 2 em; medels byglar af metalltråd, som påsättas med någon friktion, är termometertråden i kontakt med qvicksilfver i ändarne af lodräta, i apparatens bottenskifva insatta glasrör.

Från reservoarens sida utgår ett T-formadt kapillarrör af 3 mm:s inre vidd; rörets tvärdel (»tvärröret») står lodrätt och är 8 cm långt. De båda reservoarerna äro installerade i horisontalt läge parallelt med hvarandra på en ställning af trälister, hvarvid äfven tvärrören blifva sinsemellan parallela. På tvärrörens öfre ändar äro medels korkar anbringade korta och vida glasrör, och uppstå sälunda små ringformiga

<sup>1)</sup>) Reservoarerna med dertillhörande skalrör förfärdigades af glasblåsaren Herr E. Hanslin.

behållare för qvicksilfver såsom spärrvätska, i hvilken de tunna och vida glasrör nedsänkas, hvilka utgöra *skalrörets* ändar. Sjelfva skalröret, som sålunda kommer att ligga horisontalt, har en inre vidd af 2 mm och en längd af omkring 20 cm. Närmast tvärrören kröker det sig uppåt och sedan åter nedåt med den afslutande vidare delen. Tvärrörens nedre öppning kan tillslutas medels en spärrinrättning, bestående af en messingscylinder med gummipackning i öfre änden, hvilken pressas emot tvärrörets ände genom en spiralfjäder inom en i bottenskifvan fäst ytter metalleylinder. Den inre cylindern har ett stift, som löper i en vertikal slits i den yttre cylindern: drager man ned den inre cylindern så, att stiftet kommer invid en tvärslits, kan cylindern fixeras genom omvridning och reservoaren är i kommunikation med ytter luften.

I skalröret kan en vätskepelare (*index*) af några centimeters längd förflytta sig. Vid införandet af indexvätskan, hvartill en blandning af lika volymdelar denaturerad sprit och vatten befunnits lämpligast, placeras skalröret i ett särskildt stativ med ändcyindrarna uppåt. Vätskan får droppvis infalla i den ena ändcylinern. Genom lutning och samtidig vridning kring rörets längdaxel bringas vätskan in i kapil'arröret, hvarefter röret ånyo insättes i stativet med ändcyindrarna nedåt, då kvarblifna vätskedroppar borttagas med en införd tygbit. Röret är nu färdigt att insättas på sin plats i apparaten. Tvärrörens nedre ändar böra vara öppna, då skalröret insättes eller borttages.

Enär de första experimenten gällde urladdningar genom förgrenad strömbana, konstruerades apparaten såsom en dubb- eller differentialtermometer. Strömgrenarna leddes genom hvar sin termometertråd; vid lika effekt i hvardera reservoaren förblef således index i hvila. Dervid iakttogs dock, att metoden var någorlunda okänslig; det var ock svårt att reglera fenomenet så, att märkbar rörelse hos index icke kunde iakttagas. Deremot erhölls stora utslag, om endast den ena termometern var verksam, den andra i kommunikation med ytter luften. Sådan var anordningen i alla här berörda försök.

6. *Indexvätskans rörelse.* Vid en urladdning genom termometerns tråd erhåller index en momentan stöt, i följd hvaraf ett *utslag* uppstår, hvars storlek uppmätes å en invid skalröret befintlig millimeterskala af papper. Enär denna effekt icke kan vara beroende på en momentan uppvärmning af hela luftmassan i reservoaren, måste man antaga, att det närmaste luftlagret omkring den af urladdningen upphettade metalltråden undergår en plötslig utvidgning, hvilken fortplantas såsom en akustisk våg och påverkar den emot reservoaren vända ändytan af

index. Dess massa  $m$  erhåller sälunda en initialhastighet  $v_0$  och en initialenergi  $\frac{1}{2} m v_0^2$ . Sannolikheten af denna åskådning ådagalades genom reservoarer af olika vidd: 15, 20 och 30 mm med inspända trådar af samma beskaffenhet. Den cylindriska luftvågen har alltså att genomlöpa olika distanser i riktning mot rörets vägg och dess energi bör aftaga ungefär i omvänt proportion mot rörets radie. Det visade sig ock, att det vidaste röret gaf ett mindre utslag än det mellersta röret vid urladdning af samma batteri genom samma gnistlängd, hvaremot 15 mm:s röret icke gaf fullt samma utslag som det mellersta röret. En viss brist på täthet hos 15 mm:s röret, i hvilket en mycket stark effekt hade varit att förvänta, kunde dock från början konstateras och blef kanske icke fullständigt afhjälpt, eller ock var spärrinrättningen vid nedre änden af tvärröret icke fullt pålitlig i anseende till den häftiga impulsen. Frågan om inflytandet af reservoarenens vidd har lemnats till framtida afgörande. Vid alla definitiva försök har 20 mm:s röret blifvit användt.

Även qvicksilfret, i hvilket skalrörets ände är insänkt, emottager vid urladdningar en kraftig stöt af luftvågen; det har emellertid tillfälle att vika tillbaka i yttre delen af den lilla ringformiga reservoaren, enär skalrörets afslutande cylinder hvilar på tre i reservoarenens botten fästa små jernbyglar. Den yttre qvicksilfverytan stiger vid stöten ett par millimeter i förhållande till den inre.

Index uppnår sitt yttersta läge mycket hastigt: man bör vara beredd att genast afläsa detta läge, ty index begynner omedelbart en återgående rörelse, som dock snart aftager i hastighet. Utgångsläget uppnås i allmänhet icke fullt, ett tecken på att luften i reservoaren bibehåller en förhöjd temperatur. Efter ett par minuter är dock röelsen så obetydlig att en ny urladdning kan ske.

En lufttermometer med metalltråd för urladdningar har tidigare begagnats af särskilda fysiker. Förutom den af P. RIESS<sup>1)</sup> begagnade elektriska termometern bör nämnas det af J. DÖHNITZ<sup>2)</sup> för uppmätning af elektriska vågors längd konstruerade instrumentet (»Hitzdraht-thermometer»), i hvilket luftstöten verkade på en spärrvätska i ett vertikalt *U*-formadt skalrör; vätskans stighöjd i det öppna benet ansågs såsom ett mått på den elektriska effekten. En annan anordning har använts af W. KAUFMANN<sup>3)</sup>, som inneslöt sjelfva urladdningsgnis-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. XL, 1837, sid. 335.

<sup>2)</sup> Elektrotechn. Zeitschr. 24, 1903, sid. 920.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. LX, 1897, sid. 655.

tan i termometerreservoaren (en glaskula af 7 liters volym). Effekten af lästes i ett horisontalt skalrör med xylolindex. Skalröret utmynnade i en mycket stor (14 liter) luftreservoar, så att inflytandet af atmosfäriska vexlingar neutraliseras.

7. *Preliminär teori för indexrörelsen.* Under rörelsen påverkas index af tre hämmande krafter: 1) friktionen emot skalrörets vägg, 2) tryckdifferensen mellan atmosfäriska luften och reservoarens luft, 3) den kraft, som erfordras för aflösandet af vätska från bakre ytan af index, en företeelse, som är ganska märkbar och som försiggår äfven om röret är fuktadt; exempelvis förkortades en 30 mm lång index vid ett utslag af 100 mm till 3 mm. Läget af index bör derför alltid observeras vid främre eller yttre ändytan.

Skulle vätskan fylla hela röret och vore rörelsen långsam samt likformig, så skulle den förstnämnda kraften vara proportionel med hastigheten och representeras af uttrycket  $8\pi l \mu dx/dt$ <sup>1)</sup>, der  $l$  är längden af vätskepelaren och  $\mu$  koefficienten för inre friktionen. Den andra kraften åter är  $= z p q x/V$ , der  $p$  är atmosfäriska trycket,  $q$  rörets tvärsnitt,  $V$  termometerreservoarens volym och  $z = 1,41$  eller förhållandet mellan luftens specifika värme vid konstant tryck och vid konstant volym; utvidgningen torde böra anses såsom adiabatisk. Rörelseeqvationen skulle alltså antaga den kända formen

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2a \frac{dx}{dt} + b^2x + f = 0;$$

Termen  $f$  företräder den tredje hämmande kraften, hvilken antages konstant.

Integrationen bör ske med initialtillståndet  $x = 0$ ,  $dx/dt = v_0$  för  $t = 0$ .

Man finner härigenom

$$x_m + \frac{f}{b^2} = \frac{v_0}{b} e^{-nt_1},$$

der  $t_1$  är tiden då utslaget  $x_m$  uppnås.<sup>2)</sup> Vi hafva gjort en tillämpning häraf på ett försök, hvarvid urladdningen af ett batteri frambringade ett utslag  $x_m = 6,2$  cm med en indexlängd af 6 cm. Räkningens resul-

<sup>1)</sup> Jfr H. LAMB, Hydrodynamics, 1895, art. 289.

<sup>2)</sup> En differentialeqvation af ifrågavarande form behandlas utförligt i förf:nas Lärobok i mekanik, Helsingfors 1883, sid. 28—32.

tat blef, om  $f$  neqligerades, att nämnda utslag borde hafva uppnåtts efter en tid af 0,08 sek och att en initialhastighet af 172 cm sek skulle erfordrats. Emellertid kunde den ifråga varande tiden uppskattas till minst  $1\frac{1}{4}$  sek, hvarför den till grund för kalkylen lagda eqvationen icke kan anses vara fullt tillämplig, dels emedan index är för kort och dess hastighet för stor, dels och emedan vätskepelarens massa märkbart minskas under rörelsen. Den längre tiden kan hafva sin naturliga förklaring deri, att värmeimpulsen icke är momentan, hvarför den utsända luftvägen har en viss tjocklek och dess verkan på index alltså förlänges, hvarförutom och hela luftmassan något uppvärmes innan utslaget uppnås.

Vi ingå icke vidare på teorin för denna rörelse, utan antaga i likhet med andra fysiker, hvilka använder instrument af detta slag, att den åt index meddelade initialenergin  $\frac{1}{2}m v_0^2$  är proportionel med det i termometerträden utvecklade värmet. Vi sätta således

$$\int_0^{nT} i^2 dt = \frac{1}{A} \left( x_m + \frac{f}{b^2} \right)^2,$$

der  $i$  är den oscillerande strömstyrkan,  $T$  oscillationstiden och  $n$  oscillationernas antal. Såsom ofvan betonats kan formen på denna relation mellan det utvecklade värmet och utslaget icke vara exakt; funktionen i högra membrum kan hafva en annan form och  $A$  är troligen beroende af utslagets storlek. Det vore derför nödvändigt, att lufttermometern blefve komparerad med en lämplig galvanometer, hvilket nu icke kunnat ske af ofvan framhållen orsak. Instrumentet har derför begagnats såsom ett slags galvanoskop sålunda, att man vid jämförelse af två urladdningseffekter alltid genom infogadt reostatmotstånd återfört utslaget till samma storlek, så att i fråga varande funktion af utslaget kunde elimineras. Under hvarje längre serie af bestämningar har en index af samma längd blifvit begagnad.

8. *Influensmaskinen*. Såsom elektricitetskälla begagnades en från BORCHARDT i Hannover omkring år 1874 erhållen influensmaskin af HOLTZ' konstruktion med två par skifvor enligt POGGENDORFF's anordning.<sup>1)</sup> Maskinen har bibehållit sig förträffligt, väl vårdad af Herr Lind. Flere gånger hafva ebonitpelarne blifvit ompolerade, enär eboniten med tiden undergår en förändring på ytan. Polstängerna äro 1,6 cm tjocka, på de inre ändarne försedda med kular af 2,4 cm:s diameter, hvaremot

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. CXLI, 1870, sid. 161.

kulorna på de yttre ändarne hafva en diameter af 6,4 cm. Maskinen hålls i gång medels en liten elektromotor, som drifves af belysningsströmmen från stadens elektricitetsverk (120 volts spänning). Till laddning begagnas en liten WIMSHURST's maskin med två emot hvarandra roterande ebonitskifvor. Vid torr väderlek bibehöll influensmaskinen sin laddning till följande dygn. Arbetsrummet hade ett stort fönster emot söder; vid sydliga vindar utesättades atmosfäriska inflytanden genom en tjock gardin, egentligen afsedd att fullkomligt förmörka rummet.

9. *Det elektriska batteriet.* Glasen till leydenerflaskorna äro tillverkade på ett glasbruk inom landet och hafva en höjd af 32 cm, en yttre diameter af 13 cm och en tjocklek af omkring 7 mm. Stanniobeläggningen har en höjd af 17 cm. I anseende till glasets olika tjocklek hade de särskilda flaskorna något olika kapacitet, såsom följande bestämmningar med mätflaskan utvisa. En sats innehöll nio med romerska sifferna I—IX numrerade flaskor, hvilka undersöktes hvor för sig. En annan sats af sex dylika flaskor undersöktes såsom ett helt, men derjämte bestämdes särskilt flaskan med märket N:o 1 på locket. Vidare undersöktes en till influensmaskinen hörande stor leydenerflaska, här upptagen såsom M 1. Undersökningen skedde sålunda, att inre beläggningen laddades från influensmaskinens ena konduktor och mätflaskan från den andra konduktorn, vid hvilken den var upphängd. Batteriets och mätflaskans yttre beläggningar voro afledda till jorden. Medan laddningen pågick, räknades gnistorna i mätflaskan, till dess batteriet urladdnade sig genom en strömbana med gnistmikrometer. Räkningen begynte vid en samtidig urladdning af batteriet och mätflaskan samt pågick, tills dess nästa dylika koincidens inträffade, och omfattade sålunda flera batteriurladdningar. Enligt mätflaskans teori, som närmare skall behandlas i det följande, erhåller man sålunda mycket noga det antal laddningar från mätflaskan, som erfordras för en laddning af batteriet.

Mätflaskans elektroder hafva under hela arbetet varit inställda på afståndet 6 mm. Batteriflaskorna urladdades såväl genom 6 mm:s som genom 12 mm:s gnista mellan messingskulor. Enär urladdningspotentialen under en serie bestämmningar är konstant, representera antalen gnistor i mätflaskan batteriets relativa kapacitet, hvilken alltså hänför sig endast till den genom gnistan bortgående laddningen eller till totala laddningen minskad med den så kallade restladdningen. Ej heller beaktas det residuum i batteriet, som först efter någon tid framträder.

Vid samtliga urladdningar i förevarande undersökning har någon särskild bestrålning af elektroderna icke kommit till användning, ej heller hafva dessa elektroder undergått någon putsning. Försöken hafva dels försiggått vid dagsljus, dels under belysning af en 50-ljus-glödlampa något ofvanom de båda gnistorna.

Man utgick från flaskkombinationen V+VI+VII, i hvilken flaskan V successivt ersattes med de öfriga flaskorna. Någon af dessa substituerades sedan i stället för VI och VII. Flaskan VII befanns erforderlig minsta laddningen (2,78 resp. 4,80 enligt mätflaskan), hvarför dess kapacitet tages till enhet. Man erhåller sålunda följande relativä kapaciteter.

Flaskans nummer.	Gnista 6 mm.	Gnista 12 mm.
I	1,06	1,17
II	1,44	1,58
III	1,04	1,17
IV	1,35	1,44
V	1,47	1,58
VI	1,16	1,18
VII	1,00	1,00
VIII	1,24	1,40
IX	1,06	1,00
M 1	1,51	1,62
N:o 1	1,48	1,58
6 fl.	7,28	7,59

De relativä kapaciteterna utfalla öfverhufvud större för den längre urladdningsgnistan, möjligen af orsak att någon del af den tillförda laddningen gick förlorad genom utströmning före urladdningen. I det följande skola vi begagna de relativä kapaciteterna enligt 6 mm:s gnista.

Då mätflaskans absoluta kapacitet uppskattats till  $22 \cdot 10^{-20}$  sek<sup>2</sup>/cm och förhållandet mellan kapaciteterna för flaskan VII och mätflaskan vid 6 mm:s gnista är 2,78, så blir alltså absoluta kapaciteten för flaskan VII =  $2,78 \cdot 22 \cdot 10^{-20} = 61 \cdot 10^{-20}$  sek<sup>2</sup>/cm eller = 0,00061 mikrofarad.

Medels dessa relativä kapaciteter och urladdningspotentialerna, interpolerade ur HEYDWEILLER's tabeller<sup>1)</sup> kunna relativä laddningar beräknas och jämföras med laddningar bestämda med mätflaskan. En sådan jämförelse må här anföras.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. XLVIII, 1893, sid. 213.

Antal flaskor	Relativ kapacitet	Gnistans längd i mm	Urladdningspotential, kilovolt	Beräknad laddning	Laddning enligt mätflaskan	Förhållande
15	18,10	2	8,10	147	19,2	0,131
10	12,30	3	11,37	139	19,3	0,139
8	9,76	4	14,49	141	18,8	0,133
7	6,41	5	17,49	147	20,2	0,137
6	7,35	6	20,37	149	20,1	0,135
5	6,31	7	23,25	147	20,2	0,137
4	5,07	8	26,04	132	18,8	0,142
3	3,63	12	35,40	129	19,6	0,152

Förhållandet mellan laddningarna enligt de båda bestämningarna är skäligen konstant, med undantag för den längsta gnistan, som levernar ett märkbart större värde, antydande en elektricitetsförlust.

#### 10. Eqvationer för laddning och urladdning.

Samtliga här förekommande urladdningar kunna betraktas såsom skeende i en strömbana med tre af isolatorer åtskilda ledarepar (kondensatorer)  $a b$ ,  $c d$ ,  $e f$ , Fig. 2. Ledarena  $a$  och  $c$ ,  $d$  och  $e$  samt  $f$  och  $b$  äro forbundna genom metalltrådar. De särskilda ledarearnas laddningar  $e$ , potentialer  $V$ , kapacitets- och induktionskoefficienter  $C$  utmärkas med indices  $a$  och  $b$ ,  $c$  och  $d$  samt  $e$  och  $f$ . Ledareparen hafva sådan symmetri, att  $C_a = C_b$ ,  $C_c = C_d$  och  $C_e = C_f$ . Före en urladdning har man nu de bekanta relationerna:

$$(1) \quad \begin{aligned} e_a + e_c &= (C_a + C_c) V_a + C_{cd} V_d + C_{ab} V_b, \\ e_d + e_e &= C_{cd} V_a + (C_c + C_e) V_d + C_{ef} V_b, \\ e_b + e_f &= C_{ab} V_a + C_{ef} V_d + (C_a + C_e) V_b. \end{aligned}$$

Kapaciteten hos ledningstrådarna beaktas icke. Vi förutsätta, att någon elektricitet icke meddelats systemet  $de$  samt att vid fullständig isolering af hela systemet ledarena  $ac$  och  $bf$  från influensmaskinen erhålla lika stora oliknämnda laddningar, d. v. s. vi antaga  $e_d + e_e = 0$ ,  $e_b + e_f = -(e_a + e_c)$ . Man finner då följande relationer:

$$(2) \quad V_d = -\frac{C_{cd} V_a + C_{ef} V_b}{C_c + C_e} = -\frac{(C_a + C_{ab} + C_c) V_a + (C_a + C_{ab} + C_e) V_b}{C_{cd} + C_{ef}}$$

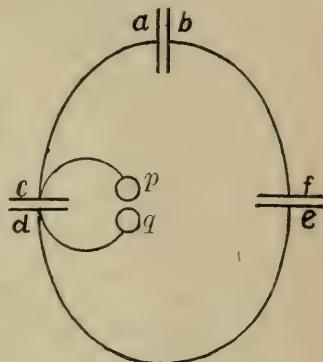


Fig. 2.

Oftast har jordledning anbragts ifrån  $b f$ , så att  $V_b = 0$  och förestående relationer antaga formen

$$(2a) \quad V_d = -\frac{C_{cd} V_a}{C_c + C_e} = -\frac{(C_a + C_{ab} + C_c) V_a}{C_{cd} + C_{ef}} = \frac{C_a + C_{ab} + C_c - C_{cd}}{C_c - C_{cd} + C_e - C_{ef}} V_a.$$

Med ledareparens kapaciteter förstå vi uttrycken

$$\frac{1}{2}(C_a - C_{ab}) = C_1, \frac{1}{2}(C_c - C_{cd}) = C_2, \frac{1}{2}(C_e - C_{ef}) = C_3$$

och deras potentialdifferenser beteckna vi med resp.  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  och  $\Pi_3$ . Inträffar nu urladdning af ett ledarepar, exempelvis af  $c d$  genom elektroderna  $p q$ , sa gälla under urladdningen följande eqvationer:<sup>1)</sup>

$$(3) \quad \begin{aligned} \Pi_1 - \Pi_2 - \Pi_3 &= w i + l \frac{di}{dt}, \quad i' - i = -C_2 \frac{d\Pi_2}{dt}, \quad i' = C_3 \frac{d\Pi_3}{dt} - C_2 \frac{d\Pi_2}{dt}, \\ \Pi_2 - D_2 &= w' i' + l' \frac{di'}{dt}, \quad i = -C_1 \frac{d\Pi_1}{dt} = +C_3 \frac{d\Pi_3}{dt}, \end{aligned}$$

i hvilka  $i$ ,  $i'$ ,  $w$ ,  $w'$  och  $l$ ,  $l'$  äro strömstyrkorna, ledningsmotstånden och sjelfinduktionerna i strömbanorna  $a c d e f b$  och  $c p q d$  samt  $D_2$  är den potentialdifferens, som erfordras i gnistan  $p q$  till förrättandet af annat arbete förutom produktion af JOULE's värme. Dessa eqvationer gälla ock om jordledning anbringas från något ställe af strömbanan. Det förutsättes härvid, att ledarena  $a$  och  $c$  erhållit en positiv, ledarena  $b$  och  $f$  en negativ potential och att således  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  och  $\Pi_3$  äro positiva. I sjelfva försöken voro merendels laddningarna af beqvämlighetsskäl de motsatta, hvilket förhållande icke inverkar på resultaten. Genom elimination af strömstyrkorna erhåller man differentialeqvationerna

$$(4) \quad \begin{aligned} l' C_2 \frac{d^2\Pi_2}{dt^2} + w' C_2 \frac{d\Pi_2}{dt^2} + \Pi_2 - l' C_3 \frac{d^2\Pi_3}{dt^2} - w' C_3 \frac{d\Pi_3}{dt^2} &= D_2 \\ \Pi_2 + l C_3 \frac{d^2\Pi_3}{dt^2} + w C_3 \frac{d\Pi_3}{dt} + \Pi_3 - \Pi_1 &= 0. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Angående härledning af eqvationer för urladdningar i förgrenad strömbana hänvisas till: HJ. TALLQVIST: Ueber die Elektricitätsbewegung in verzweigten Stromkreisen mit Induktion und Capacität. Acta Soc. Scient. Fenn. T. XXVIII.

Såsom en tredje differentialeqvation har man enligt (3)

$$(5) \quad C_1 \frac{d\Pi_1}{dt} + C_3 \frac{d\Pi_3}{dt} = 0,$$

hvaraf den finita eqvationen

$$(6) \quad C_1 \Pi_1 + C_3 \Pi_3 = K = C_1 \Pi_{10} + C_3 \Pi_{30},$$

der  $\Pi_{10}$  och  $\Pi_{30}$  äro värdena vid urladdningens början. Elimineras slutligen  $\Pi_1$  och  $\Pi_3$ , får man eqvationen af fjärde ordningen

$$(7) \quad l' l'' C_2 C_3 \frac{d^4 \Pi_2}{dt^4} + (l w' + l' w) C_2 C_3 \frac{d^3 \Pi_2}{dt^3} + \\ \left[ C_2 C_3 \left( w w' + \frac{l'}{C_1} \right) + (C_2 + C_3) l' + C_3 l \right] \frac{d^2 \Pi_2}{dt^2} + \\ + \left[ \frac{w'}{C_1} C_2 C_3 + (C_2 + C_3) w' + C_3 w \right] \frac{d\Pi_2}{dt} + \\ + \left[ 1 + \frac{C_3}{C_1} \right] \Pi_2 = \left[ 1 + \frac{C_3}{C_1} \right] D_2.$$

Eliminationen af  $\Pi_1$  och  $\Pi_2$  leder till en eqvation för  $\Pi_3$  med samma koefficienter, men med högra membrum  $= K/C_1 - D_2$ .

Vi antaga, att dessa eqvationer gälla för ett qvasistationärt tillstånd. Ehuru en del ledningsmotstånd möjlichen modifieras i följd af de snabba elektriska oscillationerna, torde dock oscillationstiden kunna beräknas enligt den enklare formeln  $T = 2\pi \sqrt{LC}$ . Våra eqvationer äro alltså användbara, isynnerhet som D. ROSCHANSKY<sup>1)</sup> funnit att potentialdifferensen mellan en gnistas elektroder vid freqvenser under  $10^6$  sek. är nära konstant mellan 30 och 40 volt, hvaremot kurvan får denna potentialdifferens för de höga freqvenser, hvilka här komma i fråga, närmar sig en dämpad sinuskurva äfvensom att gnistmotståndet under dessa förhållanden erhåller en reel betydelse och sträfvar till ett konstant värde.

11. *Tillämpning på mätflaskan.* Vi antaga, att mätflaskan, såsom ledarepar  $c d$  är upphängd på influensmaskinens ena konduktor  $a$  samt att dess yttre beläggning  $d$  är i ledande förbindelse med batteriets

<sup>1)</sup> Jahrb. der drahtlosen Telegraphie, III, 1910, sid. 21; jfr ock Wien's Ann. 36. 1911, sid. 281.

inre beläggning  $\epsilon$ , likasom maskinenens andra konduktor  $b$  är förbunden med yttre beläggningen  $f$ . Man kan alltså antaga  $C_{cd} = -C_c = -C_2$ ,  $C_{ef} = -C_e = -C_3$  ävensom  $C_{ab} = 0$ , enär afståndet mellan konduktörernas inre kolor alltid utgjort flera centimeter, så att äfven  $C_a = C_1$  är ytterst liten i jämförelse med  $C_2$  och  $C_3$ . Alltså är, då urladdningen börjar,

$$V_b = -V_a, \quad V_d = \frac{C_2 - C_3}{C_2 + C_3} V_a, \quad V_a - V_d = V_{g2} = \frac{2 C_3}{C_2 + C_3} V_a =$$

$$\frac{C_3}{C_2 + C_3} \Pi_{10} = \Pi_{20}, \quad V_d - V_b = \frac{2 C_2}{C_2 + C_3} V_a = \frac{C_2}{C_3} V_{g2} = \Pi_{30},$$

$K = \left[ C_1 \left( 1 + \frac{C_2}{C_3} \right) + C_2 \right] V_{g2} = C_2 V_{g2}$  appr., der  $V_{g2}$  är urladdningspotentialen för gnistan  $pq$ . I samma moment innehar mätflaskan laddningen  $(V_a - V_d) C_2 = C_2 V_{g2}$  och batteriet en dermed likastor laddning  $C_3 (V_d - V_b) = C_2 V_{g2}$ .

Då vidare  $C_1$  är ytterst liten, reduceras (7) till eqvationen af andra ordningen

$$(8) \quad \frac{d^2 \Pi_2}{dt^2} + \frac{w'}{l'} \frac{d \Pi_2}{dt} + \frac{1}{l' C_2} \Pi_2 = \frac{D_2}{l' C_2}.$$

Mätflaskans urladdningsström bestämmes alltså helt och hållt af konstanterna i sidoledningen  $c p q d$ ; potentialdifferenser, ledningsmotstånd och sjelfinduktion i hufvudledningen hafva icke något inflytande. Den finita eqvationen för urladdningen blir

$$\Pi_2 - D_2 = [\Pi_{20} - D_2] e^{-\frac{w't}{2l'}} \left[ \cos \beta t + \frac{w'}{2l' \beta} \sin \beta t \right], \quad \beta = \sqrt{\frac{1}{C_2 l'} - \frac{w'^2}{4l'^2}}.$$

Enär både  $C_2$  och  $l'$  äro ytterst små ( $l'$  kan uppskattas till något tiotal centimeter), så sker urladdningen af mätflaskan genom mycket hastiga oscillationer; svängningstiden  $T$  måste räknas i tusenmiljondels sekunder. Potentialdifferensen mellan batteriets elektroder blir härunder oberörd, ty på grund af eqv. (8) har man enligt den första af eqv. (4)  $d\Pi_3/dt = 0$  under mätflaskans urladdning. Enligt den andra af eqv. (4) har man nu  $\Pi_1 = \Pi_2 + \Pi_3$  eller slutvärdet på  $\Pi_1$  är = slutvärdet på  $\Pi_3$ , d. v. s.  $= \Pi_{30} = C_2 V_2 / C_3$ , hvaremot  $\Pi_{10}$  var  $= (1 + C_2 C_3) V_{g2}$  eller genom mätflaskans urladdning förlora konduktörerna beloppet  $V_{g2}$  i potentialdifferens. Detta är en naturlig följd

deraf, att ledarena  $a$  och  $d$  äfvensom  $b$  och  $f$  vid strömmens upphörande är i ledande förbindelse, och att således  $V_a = V_d = V_e$  och  $V_b = V_f$ . I anseende till kapaciteten  $C_1$ :s litenhet strider detta resultat icke emot eqv. (5) och (6).

Fenomenet slutar alltså dermed, att mätflaskan förlorat sin potentialdifferens  $V_{g2}$  och sin laddning  $C_2 V_{g2}$  medan batteriet bibehåller sin emottagna laddning  $C_2 V_{g2}$  och sin potentialdifferens  $C_2 V_{g2} C_3$ . Då nu gnistan  $pq$  upphört och maskinen fortfarande är i gång, laddar sig mätflaskan ånyo med qvantiteten  $C_2 V_{g2}$ , och batteriet får samtidigt en tillskottsladdning  $C_2 V_{g2}$  så att dess laddning, då mätflaskan åter urladdar sig, blir  $2 C_2 V_{g2}$ , o.s.v. Batteriets beläggningar är i förbindelse med sin särskilda gnistmikrometer, hvilken fordrar en urladdningspotential  $V_{sg}$ . Om batteriet urladdar sig efter  $n$  urladdningar af mätflaskan vid en gnistpotential  $V_{g3}$ , så är alltså den urladdade elektricitetsmängden  $C_3 V_{g3} = n C_2 V_{g2}$ . Det förstas härvid fortfarande, att här förekommande kapaciteter hänföra sig till de urladdade elektricitetsmängderna, så att restladdningarna (och specielt i mätflaskan kvarblifven potentialdifferens) icke beaktats.

Finnes jordledning från  $bf$ , så är enligt (2 a) mycket nära  $V_d = \frac{C_2}{C_2 + C_3} V_a$ ,  $V_a - V_d = \Pi_{20} = \frac{C_3}{C_2 + C_3} V_a = V_{g2}$ ,  $V_e - V_f = \frac{C_2}{C_3} V_{g2}$ , och laddningarna förhålla sig såsom vid isoleradt system.

Anbringas jordledningen från  $de$ , så att  $V_d$  blir  $= 0$ , så sker ingen annan förändring än att batteriets isolerade beläggning erhåller den olämpliga elektriciteten. Denna anordning har blifvit använd vid de flesta i det följande anfördta försöksserier. Att batteriets laddning, räknad efter antalet gnistor i mätflaskan blir precis densamma, visa följande försök. Anordningen var ömsom I såsom i Fig. 2, ömsom II sådan, att änden  $e$  af tråden  $de$  fästes vid  $f$ , hvarifrån jordledningen utgick, och änden  $f$  af tråden  $bf$  vid  $e$ . Batteriet utgjordes af 12 flaskor; mätflaskans och batteriets gnistor voro 5 mm långa hvardera, den senare mellan tennkular.

	I	II	I	II	I	II	I
Laddning	34,6	34,6	35,0	35,0	35,2	34,5	34,2

12. *Ledareparen cd och ef är gnistmikrometrarnas kulpars, paret ab är ett batteri.* Vi kalla gnistan  $cd$ , som är närmast batteriets inre beläggning, den *primära* gnistan och gnistan  $ef$  den *sekundära* gnistan. Man har nu  $C_{ab} = -C_a$ , hvaremot öfriga koefficienter beräknas med tillhjelp

af J. C. MAXWELL's formler<sup>1)</sup>, här tillämpade sålunda, att kulornas radier  $a$  och  $b$  äro lika stora, da man far, om  $d$  är distansen mellan kulornas medelpunkter, i elektrostatiskt mått

$$C_c = a \left( 1 + \frac{a^2}{d^2 - a^2} + \frac{a^4}{(d^2 - a^2 + ad)(d^2 - a^2 - ad)} + \dots \right),$$

$$C_{cd} = -\frac{a^2}{d} \left( 1 + \frac{a^2}{d^2 - 2a^2} + \frac{a^4}{(d^2 - a^2)(d^2 - 3a^2)} + \dots \right).$$

$$\text{Om man inför beteckningen } B = \frac{C_c(C_c + C_e) - C_{cd}(C_{cd} + C_{ef})}{C_e(C_c + C_e) - C_{ef}(C_{cd} + C_{ef})},$$

sa blir enligt (2) vid isoleradt system  $V_d = V_a(C_2 - BC_3)/(C_2 + C_3)$ ,  $V_b = -BV_a$ ,  $V_a - V_d = C_3 V_a (1 + B)/(C_2 + C_3) = V_g$ . Om  $d$  för båda kulparen har samma värde, så är  $B = 1$ ,  $C_3 = C_2$ ,  $V_d = 0$  och  $V_a = V_g$ ; äro  $d$  olika, så blir  $B$  inom området för försöken högst omkring 1,1, ifall den sekundära gnistan är längre, men lägst omkring 0,9, om den är kortare än den primära gnistan. Den nödiga laddningen är i allmänhet  $e_a + e_c = C_a(V_a - V_b) + C_c V_a + C_{cd} V_d$ , alltså för lika  $d$ :  $e_a + e_c = (2C_a + C_c)V_a = (2C_a + C_c)V_g$ . Utan sekundär gnista är  $V_b = -V_a$ ,  $V_a - V_b = 2V_a = V_g$  och laddningen  $e'_a + e'_c = \frac{1}{2}(2C_a + C_c - C_{cd})V_g$ . Om två lika långa gnistor finnas i strömbanan, är således den behöfliga laddningen dubbelt så stor som vid en gnista af samma längd. Inför man en sekundär gnista, så växer laddningen i början långsamt, men mycket hastigt då den sekundära gnistans längd närmar sig den primäras, samt blir i det närmaste fördubblad, då de båda gnistorna hafva samma längd. Ökas sekundära gnistans längd ytterligare, så stiger laddningen fortfarande långsamt.

Om jordledning finnes, så är  $V_b = 0$ ,  $V_d = -C_{cd}V_a(C_c + C_e)$ ,  $V_a - V_d = V_g = [1 - C_{cd}/(C_c + C_e)]V_a$ ,  $e_a + e_c = [C_a + C_c - C_{cd}^2/(C_c + C_e)]V_a = (C_a + C_c)V_g/[1 + C_{cd}/(C_c + C_e)]$  i det närmaste, äfvensom utan sekundär gnista  $e'_a + e'_c = (C_a - C_c)V_a = (C_a + C_c)V_g$ . Förhållandet mellan de båda laddningarna blir nu  $1 : [1 + C_{cd}/(C_c + C_e)]$ . I enlighet härförde borde, om man till en primär gnista af 5 mm:s längd fogar en sekundär gnista af 1 mm:s längd, laddningen stiga i proportionen  $1 : 1,24$ , hvilken, då den sekundära gnistan växer i längd, i mindre grad ökas (för en 15 mm:s sekundär gnista  $1 : 1,29$ ), sålänge fullständig urladdning ännu inträffar.

<sup>1)</sup> A treatise on electricity and magnetism, 1881, I, sid. 253.

De första försöken att bestämma ledningsmotståndet hos urladdningsgnistor gjordes med denna anordning, hvarför ock ett antal försök i denna riktning föreligga. Man utgick dock ifrån lika längder för de båda gnistorna, hvarefter den sekundära gnistans längd småningom ökades. Här må meddelas endast följande förhållanden mellan erforderlig laddning med två gnistor och med en gnista, dels med isoleradt system I, dels med jordledning II. Batteriet innehöll 6 flaskor, primära gnistans längd var 5 mm. En rulle med själfinduktionen 100,000 cm var insatt i mellanledningen, i ändamål att kunna förlänga den sekundära gnistan så mycket som möjligt.

Sekundär gnistlängd	Messingskulor		Tennkulor	
	I	II	I	II
5 mm	1,76	1,28	1,75	1,33
10 »	1,95	1,38	1,81	1,30
15 »	2,06	1,22	1,92	1,28

Häraf synes, att ifrågavarande förhållande mellan laddningarna vid isoleradt system i allmänhet icke fullt uppnår det af teorin fordrade vid isoleradt system, hvaremot vid jordledning öfverensstämmelsen är något bättre. Den af HEYDWEILLER<sup>1)</sup> uttalade förmidan, att urladdningspotentialen vid flera på hvarandra följande gnistor i strömbanan vore lika med summan af gnistornas urladdningspotentialer är således utan tvifvel riktig för två lika långa gnistor och isoleradt system.

Urladdningspotentialer med två gnistor hafva blifvit i omfattande grad direkt uppmätta af P. NORDMEYER<sup>2)</sup>. Jordledning användes. Proportionstalen visade sig beroende af mellanledningens längd. Om mellanledningen var 90 cm lång, så erhölls vid 3—4 mm:s primärnista förhållandet 1,18, vid 120 cm och 3—5 mm:s gnista 1,14—1,17. Vid förevarande undersökning behöfdes en mellanledning af 980 cm:s längd och blef derför ifrågavarande förhållande något mindre eller 1,13. Föröfrigt är hela förloppet af denna företeelse en direkt följd af de förhållanden, som representeras af grundeqvationerna (1) för elektrostatisk jämvigt. De vågformiga potentialkurvor, som NORDMEYER meddelar, finna sin enkla förklaring i den af honom sjelf gjorda iakttagelsen, att ofta en eller två svaga gnistor hoppa öfver till mellanledningen innan fullständig

<sup>1)</sup> Wien's Ann. 25, 1908, sid. 57.

<sup>2)</sup> Verhandl. der Deutschen Phys. Ges. 10, 1908, sid. 763; Ph. Zeitschr. 9, 1908, sid. 835.

urladdning genom båda gnistorna inträffar. Sálunda erhåller mellanledningen en viss potential, i följd hvaraf äfven batteriets inre beläggning måste laddas till en högre potential, innan urladdning blir möjlig. Vid här gjorda försök har det visat sig, att en partiell urladdning alltid inträffar vid ett laddningsförhållande mellan 1 : 1,13 och 1 : 1,26, då jordledning begagnas, hvarefter full urladdning sker vid ännu högre laddning. Sálunda erhölls vid en primär gnista af 5 mm full urladdning till och med en sekundär gnista af 6 mm, hvarefter med samma laddning af 20 enheter vid en 7 mm:s gnista en partiell urladdning visade sig, som inom behörig tid åtföljdes af en full urladdning efter en laddning af 29 enheter. Vid längre sekundär gnista upprepades de partiella urladdningarna flera gånger; sálunda erhölls vid 15 mm:s gnista sådana urladdningar vid laddningarna 24, 32 och 38, hvarefter vid laddningen 48 full urladdning inträffade, företeleser, hvilka nära stämma öfverens med NORDMEYER's iakttagelser.

Ur eqv. (7) härledes för denna anordning differentialeqvationen

$$(9) \quad \frac{d^2 \Pi_3}{dt^2} + \left(1 + \frac{C_2}{C_3}\right) \frac{w' d\Pi_3}{l} + \frac{1}{l C_3} \Pi_3 = \frac{1}{l C_3} \left(\frac{K}{C_1} - D_2\right).$$

En speciel tillämpning af denna eqvation visar, att potentialdifferensen vid det bakre kulparet efter en half oscillation uppnår tillräcklig storlek att framkalla urladdning, åtminstone så länge den sekundära gnistan icke överskrider den primära i längd.

Vid användningen af denna anordning för bestämmandet af gnistmotstånd förfors sálunda, att batteriets kapacitet fördubblades, då den sekundära gnistan borttogs, hvarmed afsågs att den urladdade elektricitetsmängden skulle blifva oförändrad. Enär systemet hölls isoleradt, var detta förfarande teoretiskt riktigt. Den i det följande framställda metoden blef dock vid de definitiva försöken föredragen, såsom i alla afseenden bekvämare.

13. *Den ena gnistmikrometers elektroder äro i ledande förbindelse med en leydenerflaska.* Vi antaga, att *ef* Fig. 2 äro elektroderna till en kondensator med någorlunda stor kapacitet. Paret *a b* representerar batteriet och paret *c d* kulorna i gnistmikrometern närmast batteriets inre beläggning. Koefficienterna  $C_c$  och  $C_{cd}$  i eqv. (1) äro alltså mycket små i förhållande till de öfriga och man kan vidare antaga, att  $C_{ab} = -C_a$  och  $C_{ef} = -C_e$ . Enligt eqv. (2) har man nu i det närmaste  $V_d = -V_a = V_b$  ävensom strax före urladdning mellan *c* och *d*:  $V_a - V_d = 2 V_a = V_g = \Pi_{20} = V_a - V_b = \Pi_{10}$ . Af vigt är vidare, att

man ända till urladdningsögonblicket har  $V_d - V_b = 0$ , d. v. s. kulparet  $ef$  har icke någon potentialdifferens och  $\Pi_{30}$  har värdet noll. Urladdningen inledes genom den primära gnistan mellan  $c$  och  $d$ ; härvid uppstår elektriska oscillationer i hela strömbanan enligt differential-eqvationen

$$(10) \quad \frac{d^2 \Pi_3}{dt^2} + \frac{w+w'}{l} \frac{d\Pi_3}{dt} + \frac{1}{lC_3} \left(1 + \frac{C_3}{C_1}\right) \Pi_3 = \frac{1}{lC_3} \left(\frac{K}{C_1} - D_2\right),$$

hvilken resulterar ur (7) genom att negligerar termer med  $C_2$  och  $l'$  såsom koefficienter. Här är  $K/C_1 = \Pi_{10} = V_g$  enligt (6), alltså är den finita eqvationen

$$(11) \quad \Pi_3 = \frac{C_1}{C_1 + C_3} \left(V_g - D_2\right) \left[1 - e^{-\frac{w+w'}{2l}t} \left(\cos \beta t + \frac{w+w'}{2l\beta} \sin \beta t\right)\right],$$

$$\beta = \sqrt{\frac{C_1 + C_3}{lC_1 C_3}} \text{ appr.}$$

Efter en half oscillation uppnår  $\Pi_3$  ett maximivärde, som betydligt öfverstiger  $V_g$ , hvarför urladdningen sedermera fortskriker genom en sekundär gnista mellan elektroderna för  $ef$ , om afståndet icke är alltför stort.

Enligt eqv. (1) är den urladdade elektricitetsmängden  $e_a + e_c = (C_a + C_c)V_a + C_{cd}V_d + C_{ab}V_b = 2(C_1 + C_2)V_a = (C_1 + C_2)V_g$ . Samma uttryck erhåller man för laddningen, om elektroderna för  $ef$  öfverbyglas, d. v. s. förbindas genom ett metallstycke. Vigten af denna anmärkning skall framgå i det följande.

Finnes jordledning från  $bf$ , så är  $V_d = -C_{cd}V_a/(C_c + C_e) = 0$  i det närmaste, likasom och  $V_b = 0$ . Man får som ofvan  $K/C_1 = \Pi_{10} = V_g$ , hvaremot laddningarna för två och en gnista representeras af uttrycket  $(C_a + C_c)V_g$ , som icke väsentligt skiljer sig från värdet vid isoleradt system.

14. *Bekräftande försök.* Ett batteri af 6 flaskor erfordrade vid isoleradt system till urladdning genom en 6 mm:s gnista laddningen 20,1 (enligt mätflaskan) och genom två dylika gnistor laddningen 20,0. Anbragtes jordledning, blefvo laddningarna 20,1 resp. 19,9. Laddningen är oberoende af den sekundära gnistans längd, såsom framgår af följande urladdningar från ett batteri af 12 flaskor genom en 12 mm:s primär gnista.

Sekundära gnistans längd i mm	0	1	2	3	4	5	6	7
Laddning . . . . .	17,5	17,8	17,7	18,0	17,8	18,0	17,7	18,0
Sekundära gnistans längd i mm	8	9	10	11	12	13		
Laddning . . . . .	18,0	18,0	17,7	18,0	17,9	18,0		

Möjligheten af en sekundär gnista framgår åter af följande öfverslagskalkyl. I anseende till den ytterst ringa öfvergången af elektricitet vid den primära gnistans början bör dess motstånd  $w'$  vid detta stadium vara ganska betydande. Vi antaga  $w + w' = 15$  ohm, hvarefter  $l$  kan uppskattas till 3.000 cm. Batteriet af 6 flaskor har relativt kapaciteten 7.35 och flaskan invid  $ef$  kapaciteten 1.51. Med dessa data får man  $T = 0.3 \cdot 10^{-6}$  sek och maximivärdet på  $\Pi_3$  efter en half oscillation och med beaktande af exponentialfaktorn blir  $= 1.4 V_g = 1.4 \cdot 20.37 = 28.52$  kilovolt (för 6 mm:s primär gnista), en spänning, som vid stationärt förhållande skulle kunna framkalla en 9 mm:s gnista. Största sekundära gnistan blef 7 eller 8 mm.

Vid urladdningen genom 12 mm:s primär gnista var  $C_1 = 3.63$ ,  $C_3 = 1.51$ ; med bibehållande af samma värden på  $w + w'$  och  $l$  blir  $T = 0.28 \cdot 10^{-6}$  sek äfvensom maximivärdet på  $\Pi_3 = 1.2 V_g = 1.2 \cdot 35.49 = 42.6$  kilovolt, motsvarande en sekundär gnista af 17 mm. Största längden blef dock endast 13 mm. Anmärkas bör, att efter urladdning med sekundär gnista någon laddning icke kvarblef i kondensatorn invid  $ef$ .

15. *Urladdning utan sekundär gnista.* En partiell urladdning, då den sekundära gnistan icke slår öfver, erbjuder ock sitt stora intresse. Vid dess upphörande har naturligtvis mellanledningen samma potential som batteriets inre beläggning, d. v. s.  $\Pi_2 = 0$  (frånsedt restladdningen), men  $\Pi_3$  är deremot ungefär  $= \alpha C_1 V_g / (C_1 - C_3)$  enligt (11) och kondensatorn har laddningen  $\alpha C_1 C_3 V_g / (C_1 - C_3)$ , der  $\alpha$  är  $< 1$ . Då vidare  $C_1 \Pi_1 + C_3 \Pi_3$  har varit konstant och lika med värdet  $K = C_1 V_g$ , så blir slutvärdet på  $\Pi_1 = [1 - \alpha C_3 / (C_1 - C_3)] V_g = (C_1 + \beta C_3) V_g / (C_1 - C_3)$ , der  $\beta$  är  $= 1 - \alpha$ , och batteriets laddning är  $C_1 (C_1 + \beta C_3) V_g / (C_1 - C_3)$ . Hela laddningen är alltså  $C_1 (C_1 - (\alpha + \beta) C_3) V_g / (C_1 - C_3)$  eller, om  $D_2$  återställes,  $= C_1 (V_g - D_2)$ , fördelad på batteriet och kondensatorn; förlusten har förbrukats till arbete vid den partiella urladdningen. Under influensmaskinens fortsatta gång ökas batteriets laddning till dess  $\Pi_2$  åter blir  $= V_g$ , då en ny, i allmänhet fullständig urladdning inträffar. Tillskottet i potentialdifferensen  $\Pi_3$  är enligt (11) mycket nära  $2 C_1 V_g / (C_1 - C_3)$ , enär nu  $K = 2 C_1 V_g$ , så att  $\Pi_3$  efter en half

oscillation uppnår värdet  $3 C_1 V_g / (C_1 + C_3)$ , som i allmänhet är tillräckligt att frambringa fullständig urladdning, äfven om den sekundära gnistlängden är mycket stor.

Hvad den behöfliga laddningen beträffar, framgår åter, om tillskotten i potentialer betecknas med  $\triangle V_a$ ,  $\triangle V_d$ , att (vid jordledning)  $\triangle V_d = 0$ , så att ökningen i laddning blir  $(C_a + C_c)\triangle V_a = (C_a + C_c)V_g$ . Hela laddningen blir alltså i det närmaste  $= 2(C_a + C_c)V_g$  eller dubbelt så stor som om den fullständiga urladdningen skulle hafva inträffat vid den första partialurladdningen. Försöken bekräfta detta; vid två gnistor af 6 mm:s längd erhölls ur batteriet af 6 flaskor en fullständig urladdning med en elektricitetsmängd af 20,2; om den sekundära gnistlängden ökas till 12 mm, så skedde vid en laddning af 20 en partiel och vid en laddning af 42 en fullständig urladdning.

Äfven NORDMEYER anför en serie urladdningspotentialer med en leydenerflaska af kapaciteten  $1310 \cdot 10^{-6}$  mikrof. vid den bakre gnistmikrometern. Härvid förändrades icke den behöfliga laddningen äfven om man till en primär gnista af 1—5 mm:s längd fogade en sekundär gnista af högst samma längd. Förlängdes den sekundära gnistan ytterligare, så behöfdes till fullständig urladdning en betydligt större laddning.

16. *Motståndsbestämningar.* Genom dessa förarbeten blef metoden klarlagd för undersökningens egentliga uppgift: bestämmandet af en urladdningsgnistas OHM'ska ledningsmotstånd. Den väsentliga iakttagelsen, att den behöfliga laddningen är oberoende af den sekundära gnistans längd, om en kondensator är förbunden med dess elektroder, föranledde en sådan anordning, då det främst ansågs af vigt att utröna gnistmotstånd vid konstant urladdad elektricitetsmängd. Ifrån batteriets inre beläggning begynte strömbanan med en ledning till den främre gnistmikrometers ena elektrod; från dess andra elektrod gick mellanledningen med infogad reostat och en lufttermometer till den bakre gnistmikrometers isolerade elektrod, som äfven förbands med inre beläggningen af kondensatoren (leydenerflaskan M I); den andra elektroden hade ledning till batteriets yttre beläggning, hvilken i likhet med kondensatorns yttre beläggning hade jordledning. Då influensmaskinen sattes i gång, steg potentialen småningom mellan den främre gnistmikrometers elektroder, medan deremot den bakre gnistmikrometern fortfarande saknade potentialdifferens. Då urladdningspotentialen vid den främre gnistmikrometern uppnåddes, begynte den primära gnistan och genom de nu uppträdande elektriska oscillationerna frambringades ock en potentialdifferens mellan den bakre gnistmikrometers

elektroder, så att den sekundära gnistan vid icke alltför stort afstånd mellan dessa elektroder slog öfver och urladdningen blef fullständig.

Denna väsentliga skillnad mellan de båda gnistorna må här genast påpekas. Den primära gnistan förberedes derigenom, att luftlagret mellan elektroderna bearbetas genom det i intensitet växande elektrostatiska fältet, hvarigenom fria ioner uppstår och bereda gnistan en lättare genomgång. Den sekundära gnistan uppträder deremot momentant utan att en sådan beredning af luftlagret hinner ske, hvarför ock ledningsmotståndet efter all sannolikhet och såsom här nedan skall visas genom försök blir mycket större. De första försöken gällde emelertid denna gnista.

Vid konstant primär gnistlängd gjordes den sekundära gnistan successivt 1, 2, 3 . . . mm lång, till dess den icke mera slog öfver. Utslaget i lufttermometern antecknades för hvarje särskild sekundär gnista; fem sådana utslag togos och deras medeltal begagnades vid beräkningen.

Sedan placerades ett tennprisma af 20 gramm vigt, hvars undre sida urholkats cylindriskt enligt elektrodkulornas radie, öfver den bakre mikrometers elektroder, så att dessa kommo i ledande förbindelse eller *öfverbyglades*, hvarefter växande motstånd insättas i reostaten. Vid de nu försiggående urladdningarna genom endast den primära gnistan antecknades likaså utslagen i termometern för hvarje insatt motstånd. Man blef sålunda i stånd att för hvarje sekundär gnista interpolera det motstånd, som skulle erfordrats för att bringa utslaget med en gnista till likhet med det för två gnistor observerade utslaget. Vid alla försök begagnades såsom elektroder metallkulor af diametern 2 cm.

17. *Bestämningens teori.* Vid urladdning genom två gnistor blir företeelsens differentialeqvation

$$(12) \quad -\frac{dE}{dt} = Wi^2 + (D_2 + D_3)i + Li \frac{di}{dt},$$

der  $E$  är batteriets energiförråd,  $W$  ledningsmotståndet i hela strömbanan,  $L$  dess själfinduktion samt  $D_2$  och  $D_3$  de till särskilda effekter utom JOULE'skt värme behöfliga potentialdifferenserna i de båda gnistorna. Det underförstäs, att  $W$ ,  $L$ ,  $D_2$  och  $D_3$  äro konstanta medelvärden. Man har  $E = 1/2 C \Pi^2$ ,  $dE/dt = C \Pi d\Pi/dt = -\Pi i$ ; alltså är  $\Pi = Wi - L di/dt + D_2 + D_3$  och differentialeqvationen för  $i$  blir

$$(13) \quad \frac{d^2i}{dt^2} + \frac{W}{L} \frac{di}{dt} + \frac{1}{LC} i = 0.$$

Genom integration och beaktande af initialvärdena  $i_0 = 0$ ,  $L(di/dt)_0 = V_g - (D_2 + D_3)$  får man vidare

$$(14) \quad i = e^{-\frac{Wt}{2L}} \frac{\sin \beta t}{L\beta} [V_g - (D_2 + D_3)], \quad \beta = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{W^2}{4L^2}}, \quad T = \frac{2\pi}{\beta}.$$

Efter  $n$  oscillationer slökna gnistorna och den förbrukade energin är

$$(15) \quad E_0 - E_{nT} = W \int_0^{nT} i^2 dt + (D_2 + D_3) \int_0^{nT} i dt.$$

Öfverbyglas den sekundära gnistlängden och införes ett reostatmotstånd, så faller  $D_3$  bort och strömstyrkan får möjligen ett något förändrat värde,

$$(16) \quad i' = e^{-\frac{Wt}{2L}} \frac{\sin \beta t}{L\beta} [V_g - D_2],$$

medan  $W$ ,  $L$  och således äfven  $T$  anses vara oförändrade, likasom och den urladdade energin enligt försöken är densamma. Alltså är

$$(17) \quad E_0 - E_{nT} = W \int_0^{nT} i'^2 dt + D_2 \int_0^{nT} i' dt.$$

I förra fallet är  $W = w + w_2 + w_3$ , der  $w_2$  och  $w_3$  äro de OHM'ska ledningsmotstånden i de båda gnistorna och  $w$  motståndet i den öfriga strömbanan. I senare fallet har man samma  $W = w + w_2 + r_3$ , der  $r_3$  är det i stället för den sekundära gnistan insatta reostatmotståndet. Man får sålunda

$$\begin{aligned} w_3 \int_0^{nT} i^2 dt &= (w + w_2) \left[ \int_0^{nT} i'^2 dt - \int_0^{nT} i^2 dt \right] \\ &\quad + r_3 \int_0^{nT} i'^2 dt + D_2 \left[ \int_0^{nT} i' dt - \int_0^{nT} i dt \right] - D_3 \int_0^{nT} i dt. \end{aligned}$$

Genom integration<sup>1)</sup> af (14) erhållas

<sup>1)</sup> Jfr HJ. TALLQVIST: Ueber die Elektricitätsbewegung in Stromkreisen mit veränderlichen Bahnconstanten. Acta Soc. Scient. Fenn. XXXIV, N:o 5, sid. 9.

$$\int_0^{nT} i^2 dt = \frac{C_1 [V_g - (D_2 + D_3)]^2}{2 W} \left[ 1 - e^{-\frac{WnT}{L}} \right],$$

$$\int_0^{nT} i dt = C_1 [V_g - (D_2 + D_3)] \left[ 1 - e^{-\frac{WnT}{2L}} \right],$$

äfvensom likartade uttryck för strömstyrkan  $i'$ , då  $D_3$  lemnas bort. I stället för dessa integraler skall nu införas det i lufttermometern observerade utslaget enligt antagandet:  $\int_0^{nT} i^2 dt = \frac{1}{A} \left( x_m + \frac{f}{b^2} \right)^2$ , art. 7, hvarför man äfven har

$$\int_0^{nT} i dt = \sqrt{\frac{2 WC_1}{A}} \left( x_m + \frac{f}{b^2} \right), \text{ emedan } \left[ \int_0^{nT} i dt \right]^2 : \int_0^{nT} i^2 dt = 2 WC_1,$$

då faktorerna med exponentialfunktionen kunna bortlemnás. Då nu värdena på  $W$  med en och två gnistor anses eqvivalenta, så bortfalla termerna med differensfaktorerna, hvarjämte koefficienterna för  $r_3$  och  $-D_3$ , dividerade med  $\int_0^{nT} i^2 dt$  mycket nära antaga värdena 1 och  $2 W/V_g$ , så att det sökta motståndet blir bestämdt genom eqvationen

$$(18) \quad w_3 = r_3 - 2(w + w_2 + r_3) \frac{D_3}{V_g}.$$

I sina arbeten beträffande den med  $D_3$  analoga *disjunktionselektromotoriska kraften* i en elektrisk gnista af 3 mm:s längd mellan messingskulor har ERIK EDLUND<sup>2)</sup> uppskattat denna kraft till 54 BUNSEN's elementer eller 102 volt. Denna gnista befann sig i en gren af hufvudledningen och har, såsom lätt kunde visas, samma karaktär som den sekundära gnistan här. Af det följande framgår, att  $r_3$  för en 3 mm:s sekundär gnista är ungefär 7,8 cm reostattråd eller 0,67 ohm; motståndet i en lika lång primär gnista, hvilken ännu är nästan tillräckligt lång för att kunna framkalla den sekundära gnistan, kan uppskattas till hälften eller 3,9 cm, hvartill kommer den öfriga strömbanans motstånd, som hufvudsakligen utgöres af termometerns 17 cm långa tråd, så att  $w + w_2$  blir = 20,9 cm eller 1,78 ohm. Då urladdnings-

<sup>2)</sup> Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 25. 1868, N:o 5, sid. 341. I en följande afhandling, l. c. 26. 1869, N:o 8, sid. 701 modifierar EDLUND detta antagande.

potentialen för en 3 mm:s gnista är 11,37 kilovolt, så blir afdraget från  $r_3$  0,04 ohm eller 6 % af  $r_3$ . Vidare märkes, att den längsta primära gnista, hvars motstånd längre fram kan ungefärligen angifvas, har en längd af 10 mm och kan dess motstånd uppskattas till hälften af en lika lång sekundär gnistas motstånd, så att  $w + w_2$  blir = 3,78 ohm, medan urladdningspotentialen är 31,3 kilovolt. Afdraget blefve, med fem gånger så stort värde på  $D_3$ , 0,27 ohm eller äfven 6 % af  $r_3$ . Om  $D_3$  har ett mindre värde, så blir felet i samma proportion mindre. Emellertid skola vi i det följande beteckna  $r_3$  såsom den sekundära gnistans OHM'ska ledningsmotstånd.

18. *Ledningsmotstånd hos sekundära gnistor mellan messingskular.*  
 Det största batteriet innehöll 15 flaskor med en relativ totalkapacitet af 18,10 och urladdades genom en primär gnista af 2 mm:s längd. Den urladdade elektricitetsmängden är således  $18,10 \cdot 61 \cdot 8,10 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-20}$   $\text{cm}^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}} = 8,94 \text{ cm}^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}} = 89,4$  mikrocoulomb. De i tredje raden af nedanstående tabell anfördta längderna i millimeter för den primära gnistan  $g_2$  äro så beräknade, att den urladdade elektricitetsmängden alltid var densamma. Vidare anföras i första raden antalet flaskor  $A$  och i andra raden de relativa kapaciteterna  $C$ . Den första kolumnen innehåller de sekundära gnistornas längd  $g_3$  i millimeter, de följande kolumnerna upptaga reostatmotstånden i centimeter för de successiva sekundära gnistorna med samma primära gnista, de horisontala raderna åter motstånden för samma sekundära gnista och olika primära gnistor. De två sista kolumnerna innehålla medeltalen för de sekundära gnistorna i centimeter reostattråd och i ohm. Vid beräkningen af dessa medelvärden hafva talen inom parenteser uteslutits.

Det här använda sättet att säkerställa en konstant laddning af batteriet ansågs vara pålitligare än begagnande af mätflaskan. Kontrollförsök visade emellertid att laddningarna enligt mätflaskan voro sinsemellan likastora inom ett par tiondededlar af dess laddning, förutom för den längsta primära gnistan, vid hvilken laddningen utföll större, ett bevis att elektricitet vid den höga potentialen gick förlorad genom utströmning.

Tabell 1.

<i>A</i>	3	4	5	6	7	8	10	15	Medeltal	
<i>C</i>	3,63	5,07	6,31	7,35	8,41	9,76	12,30	18,10	cm	ohm
<i>g<sub>2</sub></i>	15,29	9,06	6,99	5,85	4,98	4,18	3,18	2,00		
<i>g<sub>3</sub></i> = 1	2,7	1,9	2,9	2,1	2,8	2,4	3,0	2,0	2,47	0,21
2	4,0	3,9	4,6	5,4	7,3	5,6	5,1	3,6	4,94	0,42
3	6,4	6,4	6,8	8,9	9,8	8,9	7,4		7,80	0,67
4	8,9	11,7	11,5	12,6	12,4	13,4			11,75	1,00
5	15,5	15,9	15,4	17,5	17,3	(14,2)			16,32	1,39
6	22,8	20,7	20,3	21,4	(19,9)				21,30	1,82
7	29,9	26,6	26,3	(23,7)					27,60	2,36
8	40,4	(30,0)	(27,3)	(13,2)					40,4	3,45
9	48,0	(34,2)	(15,8)						48,0	4,10
10	54,6	(26,3)							54,6	4,66
11	54,6	7,5								
12	43,6									
13	41,0									
14	20,9									

Motståndet hos en sekundär gnista af 1 till 7 mm:s längd visar sig vara oberoende af den primära gnistans längd och batteriets kapacitet, d. v. s. detta motstånd bestämmes endast af gnistans egen längd och den urladdade elektricitetsmängden. Först då den sekundära gnistan börjar i längd öfverskrida den primära, synes dess konstitution blifva förändrad derhän, att dess motstånd förminkas, såsom de sista värdena för 5, 6 och 7 mm visa. Då längden öfverstiger 7 mm, hafva endast gnistorna af 8 och 9 eller 8, 9 och 10 mm:s längd ännu stigande värden: vid längsta primära gnistan är motståndet för 11 mm:s gnistan redan lika med motståndet för 10 mm:s gnistan, hvarefter motstånden för ännu längre gnistor starkt aftaga, så att en 12 eller 13 mm:s gnista har endast ungefär samma motstånd som en 8 mm:s, en 14 mm:s samma motstånd som en 6 mm:s gnista. Orsakerna till detta anmärkningsvärda förhållande kunna tillsvidare icke angifvas. Misstanken, att det aftagande motståndet skulle kunna bero på batteriets ökade laddning vid lång sekundär gnista har blifvit vederlagd genom upprepade kontrollförsök med mätflaskan, hvilka alltid lemnat precis samma laddning med lång sekundär gnista som alldelens utan sådan, så länge ur-

laddningen varit fullständig. Partiel urladdning inträffar åter alltid vid sistnämnda laddning, den fullständiga urladdningen efterat vid dubbla batteriladdningen. När fullständig urladdning vid lång sekundär gnista öfverhufvud inträffar, blir möjligen explosionen ovanligt våldsam och de från elektroderna lösryckta metallpartiklarna mycket talrika, hvarigenom gnistans motstånd kan förminkas.

En annan möjlighet vore, att tillvaron af en lång sekundär gnista skulle förändra den primära gnistan derhän, att dess motstånd blefve förminskadt, i följd hvaraf utslaget i lufttermometern skulle blifva förstoradt och ett mindre reostatmotstånd blefve behöfligt. Huru hämed förhåller sig torde möjligen kunna utredas genom gnistornas undersökning medels roterande spegel.

Jämför man medelvärdena för de successiva gnistornas motstånd med motståndet hos den kortaste gnistan, så stiger förhållandet mellan dessa motstånd mycket hastigt med gnistlängden; man erhåller successivt följande tal: 2,0, 3,2, 4,8, 6,6, 8,7, 11,2, 16,4, 19,5, 22,2.

19. Motståndet i en sekundär gnista har närmare undersökts af K. SIMONS<sup>1)</sup>. Urladdningens effekt observerades i en sekundär bana med deri insatt, ofvan art. 6. omnämnda DÖHNITZ' lufttermometer. Gnistan framkallades derigenom, att dess elektroder sattes i ledande förbindelse med en sidogren, som innehöll en induktionsrulle, hvarigenom större delen af urladdningen tvang att gå denom den sekundära gnistan. Det var således samma anordning, som ERIK EDLUND<sup>2)</sup> år 1868 begagnade vid undersökningen af den elektriska gnistans disjunktionselektromotoriska kraft. Den primära gnistan bör vid denna anordning alltid vara något längre än den sekundära. I förevarande undersökning är sidoledningen ersatt med en leydenerflaska, hvarigenom vinnes den fördelen, att den sekundära gnistan merendels kan göras längre än eller åtminstone lika lång som den primära gnistan, hvarjämte hela laddningen passerar genom den sekundära gnistan.

Såsom induktionsfritt motstånd, hvilket substituerades i stället för gnistan, begagnades cylindrar af stapelkol. Med en laddning af 21 mikrocoul. erhöll SIMONS för en 0,5 mm:s sekundär gnista motståndet 2,7 ohm, för 1 mm:s gnista 4,6 ohm och för 1,5 mm:s gnista 6,5 ohm. Enligt Tab. 2. i nästföljande art. borde motståndet för 1 mm:s gnistan utgöra endast omkring 1 ohm. Då emellertid SIMONS hade själfinduktion af omkring 95,000 cm i hufvudledningen, bör hans resultat jämföras med följande:

<sup>1)</sup> Drude's Ann. XIII, 1904, sid. 1044.

<sup>2)</sup> Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 25, N:o 5.

föras med här med induktionsrulle erhållna motstånd enligt följande Tab. 3. och borde alltså motståndet vid ifrågavarande laddning vara omkring 3,7 ohm. Öfverensstämmelsen är således god, enär vår induktionsrulle hade en själfinduktion af endast omkring 60,000 cm.

20. Det gällde vidare att undersöka inflytandet af laddningens storlek vid konstant urladdningspotential. Till serien med tre flaskor anslöts derför serier med en, två och fyra flaskor med bibehållande af gnistlängden 15,29 mm. Laddningarna  $e$  uppmättes direkt med mätflaskan. Följande reostatmotstånd, angifna i ohm infogades. Messingskulor begagnades i båda mikrometrarna.

Tabell 2.

$A$	4	3	2	1
$C$	5,78	4,20	2,62	1,18
$e$	28,3	20,2	11,9	6,25
<hr/>				
$g_3 = 1$	0,15	0,23	0,42	0,74
2	0,20	0,34	0,62	1,11
3	0,38	0,55	0,94	1,96
4	0,62	0,76	1,56	3,93
5	0,87	1,32	2,17	4,51
6	1,32	1,95	3,73	4,72
7	1,63	2,55	5,36	3,93
8	2,00	3,45	6,08	3,34
9	2,40	4,10	5,78	
10	3,02	4,67	2,17	
11	3,20	4,67		
12	3,52	3,73		
13	3,42	3,51		
14	2,88	1,79		

Tabellen visar, att motståndet för kortare gnistor minskas i ungefär samma proportion som den urladdade elektricitetsmängden ökas; för längre gnistor är minskningen starkare. Laddningens dominerande inflytande visar sig äfven deruti att motståndet vid största laddningen börjar aftaga först då gnistan blir längre än 12 mm, för 3 flaskors laddning då längden öfverstiger 10 mm, för 2 flaskor efter 8 mm:s och för en flaska redan efter 6 mm:s längd, beroende på senare eller tidigare förändrad konstitution af den sekundära gnistan.

21. För att utröna inflytandet af ökad sjelfinduktion infogades i strömbanan en induktionsrulle innehållande 25 hvarf af en 1,3 mm tjock koppartråd med isolerande omhölje af gummi närmast metallen och utvärdigt af tjärad väfnad. Rullens sjelfinduktion beräknades enligt kända formler till omkring 60,000 cm, dess ledningsmotstånd utgjorde 0,089 ohm. Utan rulle var sjelfinduktionen omkring 3,000 cm. Den primära gnistan inställdes på fulla millimetrar; med mätflaskan kontrollerades, att laddningen ständigt var af ungefär samma storlek. Primära gnistans längd utsträcktes icke öfver 6 mm, enär redan vid denna gnistlängd urladdning synes hafva inträffat mellan rullens hvarf. Motstånden hörande till 6 mm:s primära gnista äro tydlichen för små, hvarigenom antydes, att någon del af rullen var overksam. Båda gnistorna sprungo öfver mellan kulor af tenn. Motstånden äro angifna i ohm. Vid medeltalens beräknande uteslöts kolumnen för 6 mm:s primär gnista. I strömbanan voro båda lufttermometrarna insatta.

Tabell 3.

$A$	6	7	8	10	15	Medeltal ohm
$g_2$	6	5	4	3	2	
$g_3 = 1$	0,50	0,55	1,08	0,96	—	0,86
2	0,46	1,20	1,70	1,62	1,41	1,48
3	0,94	1,92	1,96	1,95	—	1,94
4	1,60	2,40	3,00	2,36	—	2,59
5	2,18	3,75	3,53	—	—	3,64
6	3,30	4,52	—	—	—	4,52
7	3,51	5,28	—	—	—	5,28
8	4,96	5,48	—	—	—	5,48
9	5,85	—	—	—	—	—
10	4,75	—	—	—	—	—

Såsom synes inverkar en ökad sjelfinduktion mycket starkt på gnistmotståndet. Oscillationstiden förlänges, gnistorna blifva ganska klanglösa och den mekaniska effekten på elektroderna blir sannolikt förminskad, så att qvantiteten metallånga aftager och ledningsmotståndet växer.

22. *Elektroder af olika material.* Enär elektrodernas lätsmälthet och konsistens i öfrigt kunde hafva inflytande på gnistans ledningsmotstånd, undersöktes den sekundära gnistan mellan kulor af messing, bly (smält-

punkt  $334^{\circ}$ ), tenn (smältpunkt  $235^{\circ}$ ), snällod (legering af 0,40 bly och 0,60 tenn, smältpunkt  $169^{\circ}$ ) och Wood's legering (0,52 vismut, 0,26 bly, 0,15 tenn och 0,07 kadmium, smältpunkt  $75^{\circ}$ ). Den 12 mm långa primära gnistan slog öfver mellan messingskulor. Batteriet innehöll 3 flaskor, så att laddningen var = 17 enligt mätflaskan. Enär materialets inflytande bör tydligast visa sig i termometerutslagen, anföras endast dessa i följande tabell.

Tabell 4. Termometerutslag.

Sekundär gnista, mm	Elektrodmaterial				
	Messing	Bly	Tenn	Snällod	Wood's legering
1	61,0	60,6	62,7	61,3	58,7
2	58,3	55,6	59,3	59,7	55,3
3	54,0	53,0	56,3	56,7	52,7
4	50,3	48,8	52,0	52,0	49,3
5	46,7	44,4	47,7	47,3	46,0
6	41,7	41,4	42,7	43,0	40,7
7	37,7	35,8	38,3	38,3	36,7
8	34,0	33,8	34,0	34,7	32,3
9	31,0	31,0	31,3	31,3	30,3
10	30,2	30,2	30,7	31,0	30,0
11	31,2	33,4	31,7	31,7	32,3
12	39,0	38,0	38,6	36,4	41,5
13	49,7	37,6	36,0	39,9	41,2

Endast för Wood's legering visar sig någon liten skillnad i utslagen, utan tvifvel beroende på någon tillfällig störing eller bristfällig anordning. Flere detaljförsök hafva blifvit anställda med denna legering, men något afvikande förhållande har icke kunnat konstateras. Elektrodernas material har alltså inom försöksområdet icke något inflytande på gnistans ledningsmotstånd.

23. *Ledningsmotståndet i en primär gnista.* Om man tillämpar eqv. (17) i art. 17 på en urladdning genom en strömbana med endast en gnista och deri inför termometerutslaget i stället för de förekommande integralerna, så erhåller man eqvationen

$$\frac{W}{A} \left( x_m + \frac{f}{b^2} \right)^2 + D \sqrt{\frac{2WC}{A}} \left( x_m + \frac{f}{b^2} \right) = \frac{1}{2} C V_g^2.$$

Om nu  $D$  och  $A$  vore bekanta, så skulle man medels denna eqvation finna totala motståndet  $W$ , som ock innehåller gnistans motstånd. Man är dock tillsvidare tvungen att negligerat  $D$  samt att eliminera  $A$  genom att jämföra två olika långa gnistors motstånd vid samma utslag i lufttermometern. Vid de i Tab. 1 refererade bestämningarna interpolerades derför alltid det reostatmotstånd, som erfordrades för att bringa det vid urladdningen genom en primär gnista erhållna termometerutslaget till likhet med utslaget för en primär gnista af 2 mm:s längd med samma urladdade elektricitetsmängd. Man erhåller sálunda relationen  $W = W' C V_g^2 / C' V_g'^2$ , der  $C'$ ,  $V_g'$  och  $W'$  hänföra sig till 2 mm:s gnistan. Då nu  $W = w + w_2 + r_2$ ,  $W' = w + w'_2$ , der  $r_2$  är det infogade reostatmotståndet (vid 2 mm:s gnistan begagnades icke reostat), så får man eqvationen

$$(19) \quad w_2 = \frac{C V_g^2}{C' V_g'^2} w'_2 + \left( \frac{C V_g^2}{C' V_g'^2} - 1 \right) w - r_2 = \frac{C e^2}{C e'^2} w'_2 + \left( \frac{C' e^2}{C e'^2} - 1 \right) w - r_2,$$

som tillåter beräknetet af  $w_2$ , enär de relativia kapaciteterna äro bekanta och urladdningspotentialerna kunna tagas ur HEYDWEILLER's tabell. Man måste dock antaga något värde på  $w'_2$  eller den kortaste gnistans ledningsmotstånd. I förevarande fall är  $e' = e$  och man får den förenklade formeln

$$(20) \quad w_2 = \frac{C'}{C} w'_2 + \left( \frac{C'}{C} - 1 \right) w - r_2.$$

Såsom grund för beräkningen har för 2 mm:s gnistan antagits den sekundära gnistans motstånd 0,42 ohm, enligt den i art. 16 uttalade förmodan, att en primär gnista har ett mindre motstånd än en lika lång sekundär gnista. Ett större värde på  $w'_2$  är derför icke sannolikt. Motståndet  $w$  utgöres hufvudsakligen af termometerträdens motstånd 17 cm reostattråd. Öfriga data äfvensom beräkningens resultat äro upptagna i följande tabell.

Tabell 5.

$C_1$	$g_2$ mm	$V_g$ kilovolt	$r_2$ cm reostatträd	Motstånd ohm	Motstånd hos en lika lång sek. gnista
18,10	2,00	8,10	0,0	0,42	0,42
12,30	3,18	11,93	8,3	0,60	0,73
9,76	4,18	15,03	18,9	0,41	1,07
8,41	4,98	17,43	22,2	0,68	1,38
7,35	5,85	19,94	28,4	0,73	1,76
6,31	6,99	23,22	37,0	0,76	2,35
5,07	9,06	28,91	48,0	1,14	4,13
3,63	15,29	40,39	57,0	3,02	

De beräknade motstånden är oväntadt små och ett mindre värde på  $w_2'$  skulle ytterligare sänka talen. Flere serier af detta slag hafva tagits, men alltid har ett osannolikt högt värde på  $w_2'$  varit behöfligt. Vissa svårigheter hafva yppat sig; lång tid har erforderats för en serie, så att de atmosfäriska förhållandena i rummet kunnat förändra sig, hvarigenom noggrannheten minskats. Tillfälliga störningar hafva förekommit, såsom ofvan vid 3,18 eller 4,18 mm:s gnistan.

En pröfning af resultatens tillförlitlighet erbjuder beräknandet af millimetergnistans motstånd genom division med gnistlängderna. Man finner sålunda successivt: 0,21, 0,19, 0,10, 0,14, 0,12, 0,11, 0,13, 0,20, hvilka tal, med undantag af de två första och det sista, visa, att motståndet är skäligen proportionelt med gnistlängden. Ökningen i motstånd är dock ganska långsam, endast 0,73 ohm om gnistlängden stiger från 4,18 till 9,06 mm, medan motsvarande ökning för en sekundär gnista är 3,06 ohm. Vidare synes, att motståndet i en primär gnista är mycket mindre än i en lika lång sekundär gnista, såsom ofvan förmodats. Förevarande egenskap hos den primära gnistan erfordrar dock noggrannare undersökningar.

Vid isoleradt system borde enligt art. 12. skillnaden mellan de båda gnistornas konstitution kunna åtminstone delvis upphävas, om äfven batteriets yttre beläggning isoleras. Vid två lika långa gnistor, då mellanledningens potential är noll, borde de båda gnistorna vara identiska. Om man nu öfverbyggar den ena gnistan och ökar batteriets kapacitet derhän, att den urladdade elektricitetsmängden blir densamma, så skulle det nödiga reostatmotståndet representera den

ena gnistans ledningsmotstånd. Försöken i denna riktning lyckades emellertid icke, enär den varma årstiden hade inträdt och batteriet icke kunde i nödig grad isoleras, förmödliggen i anseende till ökad fuktighet i rummets atmosfär.

24. *Primär gnista med rulle.* Observationsmaterialet till Tab. 3 tillgodogjordes äfven för en beräkning af relativa ledningsmotståndet hos en primär gnista från 2 till 6 mm:s längd enligt metoden i art. 23. Laddningen varierade med omkring en enhet, hvarför den fullständiga formeln (19) begagnades. Såsom utgångsvärde antogs enligt Tab. 3 dels 2 mm:s gnistans motstånd  $w_2 = 1,48$  ohm, dels halfva detta motstånd eller  $w_2 = 0,74$  ohm. I följande tabell anföras motstånden enligt den förra hypotesen i kolumnen I, enligt den senare i kolumnen II. För jämförelse upptagas ock den sekundära gnistans motstånd enligt Tab. 3.

Tabell 6.

Gnistans längd, mm	Motstånd i primär gnista, ohm		Motstånd i en sekundär gnista, ohm
	I	II	
2	1,48	0,74	1,48
3	2,18	1,13	1,94
4	3,15	1,75	2,59
5	3,28	1,56	3,64
6	4,28	2,22	4,52

Enär induktionsrullen var af tvifvelaktig beskaffenhet, äro dessa resultat icke fullt pålitliga. Ehuru man skulle hafva skäl till föreställningen, att induktionen verkar utjämnannde på gnistornas beskaffenhet, synes dock serien II vara antagligare än serien I. Här äro fortsatta försök nödvändiga.

25. Motståndet hos en primär gnista har specielt blifvit undersökt af G. REMPP<sup>1)</sup>. Gnistans strömbana verkade inducerande på en sekundär bana, i hvilken effekten uppmättes medels en bolometer. Till jämförelse med resultaten här ofvan egnar sig en bestämning med ett batteri af kapaciteten  $3035/10^6$  mikrofarad, hvarvid för motståndet hos en 10 mm:s gnista erhölls värdet 0,8 ohm vid ungefär samma själfinduktion i den primära banan som ofvan antagits. Enligt Tab. 5 vore motståndet hos en primär gnista af 9,06 mm:s längd = 1,14 ohm; kapaci-

<sup>1)</sup> Drude's Ann. XVII, 1905, sid. 627.

teten hos det begagnade batteriet af 4 flaskor kan uppskattas till  $3080 \cdot 10^6$  mikrofarad: men da gnistlängden och dermed ock laddningen var något mindre än hos REMPP, erhölls ett något större motstånd. Öfverensstämmelsen bör derför anses skäligen god och motstånden i Tab. 5 synas vara temligen antagliga.

De af SIMONS och REMPP använda olika metoderna hafva blifvit diskuterade af W. EICKHOFF<sup>1)</sup>, hvilken påvisat de väsentliga olikheterna i de erhallna resultaten. Enligt hvad här framhållits gällde dock dessa båda undersökningar olika beskaffade gnistor; SIMONS undersökte en sekundär, REMPP en primär gnista. Lätt förklarligt är ock REMPP's iakttagelse, att den primära gnistans motstånd i början minskas, då gnistan tilltager i längd (från 1 till 5 mm), hvarefter en tillväxt i motståndet visar sig. Gnistmotståndet beror nämligen icke blott af gnistans längd, utan ock ganska väsentligt af den urladdade elektricitetsmängden. Vid mycket kort gnista är den behöfliga laddningen liten och alltså gnistans motstånd stort. Då gnistan förlänges, har i början laddningens inflytande öfvervigten, hvaremot, om en viss längd öfverskrides, gnistans längd blir bestämmande och motståndet blir ständigt tilltagande.

1) Ph-Zeitschr. 8, 1907, sid. 494.

---

---

# Untersuchungen über die Zapfenreibung in keil-nutenförmigen Lagern

von

EDVIN A. STOR-RANK.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 32).

(Leitung: Prof. Dr K. F. Lindman).

(Am 21. april 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

I. Man unterscheidet bekanntlich zwischen gleitender Reibung und rollender Reibung. Die Zapfenreibung, in walzenförmigen oder in keilnutenförmigen Lagern, ist eine spezielle Form der ersteren.

Für die gleitende Reibung stellte Coulomb drei Gesetze auf:

I. Die Reibung ist direkt proportional dem Drucke zwischen Körper und Unterlage.

II. Bei konstant gehaltenem Druck hängt die Grösse der Reibung ab von der Beschaffenheit der reibenden Flächen, nicht aber von deren Ausdehnung.

III. Die Reibung ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Bewegung.

Spätere Forscher haben das erste und zweite Gesetz von Coulomb bestätigt. Ihre Arbeiten betrafen meistens die Bestimmung des Reibungskoeffizienten  $f$  in der Formel  $F = f N$ , worin  $N$  der Druck zwischen Körper und Unterlage,  $F$  die Reibungskraft sind. Der Koeffizient  $f$  hat einen verschiedenen Wert während der Bewegung und beim Übergang aus Ruhe in Bewegung. Was das dritte Coulomb'sche Gesetz betrifft, zeigen schon einige Versuchsresultate von Coulomb selbst, dass es nicht genau erfüllt sein kann. Coulomb schenkte jedoch diesem

Umstände keine Beachtung. Dass die gleitende Reibung von der relativen Geschwindigkeit der reibenden Körper abhängt, fanden zuerst E. Warburg und von Babo<sup>1)</sup>, A. E. Kimball<sup>2)</sup> (F. Jenkin und J. A. Ewing). Kimball kam zu dem Resultate, dass wenn die Geschwindigkeit klein ist, auch die Reibung klein ist, mit wachsender Geschwindigkeit aber wächst, zuerst schneller, dann langsamer, bis sie ein Maximum erreicht, wonach sie mit weiter wachsender Geschwindigkeit wieder langsam abnimmt. Später fand Kimball noch, dass das Abnehmen der Reibung nach dem erreichten Maximum immer langsamer wird und die Reibung sich somit einem konstanten Grenzwert nähert.

Eine umfassende und sehr genaue Untersuchung über die gleitende Reibung hat Charlotte Jacob<sup>3)</sup> im Jahre 1911 in Königsberg angestellt. Sie legt grosses Gewicht darauf, dass die reibenden Flächen möglichst rein seien. Jede Unreinheit vergrössert die Reibung. Weiter kommt sie zu dem Resultat, dass es bei reinen Flächen keinen Unterschied zwischen »Reibung der Ruhe und »Reibung der Bewegung« gibt, sondern geht die erstere allmählig in die letztere über. In Bezug auf die Abhängigkeit zwischen Geschwindigkeit und Grösse der Reibung findet sie, dass die Reibung mit wachsender Geschwindigkeit zuerst schneller und dann langsamer wächst und zuletzt einen konstanten Wert aufzeigt. Es haben augenscheinlich Coulomb und andere Forscher grade mit diesem, grösseren Geschwindigkeiten entsprechenden Grenzwert gearbeitet, so dass das dritte Coulomb'sche Gesetz als mit einer gewissen Beschränkung zutreffend bezeichnet werden kann. Jacob stellte auch Reibungsversuche in einem evakuierten (bis auf  $\frac{1}{2}$  mm Hg) Glasschrank an, um störende Einflüsse durch die Luft und deren Feuchtigkeit zu vermeiden, ferner zeigte sie, dass Benetzen der berührenden Flächen mit Wasser die Reibung vergrössert und dass dann ein Unterschied zwischen Reibung der Ruhe und Reibung der Bewegung zum Vorschein kommt, sowie dass Dämpfe aus Äther und Alkohol eine ähnliche Wirkung auf die Reibung wie die Feuchtigkeit hervorbringen. Zuletzt untersuchte sie noch den Einfluss von höheren Temperaturen auf die Reibung.

Auch die rollende Reibung ist von Coulomb untersucht worden. Er stellte für dieselbe folgende zwei Gesetze auf:

I. Der Widerstand der rollenden Reibung ist direkt proportional dem Drucke zwischen dem rollenden Zylinder und der Unterlage.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 2, 406, 1877.

<sup>2)</sup> Poggendorff, Beiblätter, 1, 334, 1877. Wiedemann, Beiblätter 2, 197, 1878.

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. 38, 126, 1912.

II. Der Widerstand der rollenden Reibung ist umgekehrt proportional dem Radius des Zylinders.

Somit

$$(1) \quad k = q \frac{P}{r},$$

wenn  $P$  den Druck,  $r$  den Radius des Zylinders,  $k$  den Widerstand der rollenden Reibung und  $q$  eine Konstante, den sog. Hebelarm der rollenden Reibung bezeichnen. Für verschiedene berührende Körper hat  $q$  einen verschiedenen Wert. Von der Abhängigkeit der rollenden Reibung von der Geschwindigkeit des Rollens sagt Coulomb nichts.

Versuche von Morin mit Kanonenwagen und Diligensen bekräftigten die Coulomb'schen Gesetze der rollenden Reibung, Morin fand aber auch eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, besonders auf harten Wegen. Von späteren Forschern über rollende Reibung seien erwähnt Dupuit, Arago, Poncelet, Coriolis und Resal. Dupuit kam zu dem Resultat, dass das zweite Coulomb'sche Gesetz nicht richtig sei, somit  $q$  nicht konstant bliebe. Er stellte eine Formel

$$(2) \quad q = e \sqrt{r}$$

auf, worin  $e$  eine Konstante bezeichnet. Resal behauptet, dass Coulomb's Gleichung (1) nur für grössere Werte von  $r$  richtig sei, dagegen würde Dupuit's Formel (2) mit  $r = \infty$  auch  $q = \infty$  geben, was nicht sein kann.

Die Resultate und Meinungen über die rollende Reibung waren somit sehr auseinandergehend, als K. F. Lindmann<sup>1)</sup> eine umfassende Untersuchung darüber nach einer ganz neuen Methode unternahm, im Jahre 1914 im hiesigen Universitätslaboratorium. Die Versuche wurden ausgeführt mit einem »Rollpendel«, d. h. einem physischen Pendel, das mit einem zylinderförmigen Teil auf einer horizontalen Unterlage ruhte. Die Schwingungen des Pendels geschahen in einem luftleeren Raum und es wurden die Verminderungen der Amplitude der Schwingungen beobachtet. Die Dämpfung röhrt hier ausschliesslich von der rollenden Reibung des das Pendel tragenden Zylinders gegen die Unterlage her, und die aufgestellte Theorie erlaubt daraus den Hebelarm  $q$  der rollenden Reibung zu berechnen. Es wurde besonders Gewicht auf die Unter-

<sup>1)</sup> Om rullningsfriktionen I & II. Teknikern 1914 & 1915.

suchung der Abhängigkeit der Reibung von der Bewegungsgeschwindigkeit gelegt. Letztere ist zwar nicht konstant während der Schwingungen, jedoch entspricht einer bestimmten Schwingungsamplitude eine bestimmte mittlere Geschwindigkeit. Es ergab sich, dass der Hebelarm  $q$  der rollenden Reibung bei kleinen Geschwindigkeiten zuerst proportional der Geschwindigkeit wächst, dann aber langsamer und sich einem konstanten Grenzwert zu nähern scheint. — Das erste Coulomb'sche Gesetz wurde richtig gefunden, d. h.  $q$  ist unabhängig von  $P$ . In Bezug auf die Abhängigkeit zwischen  $q$  und  $r$  ergab sich: Unter sonst gleichen Umständen hängt  $q$  vom Radius des Zylinders derart ab, dass es zuerst proportional dem Radius wächst, dann langsamer und sich zuletzt einem konstanten Werte anzunähern scheint. — Folglich gilt das zweite Coulomb'sche Gesetz nur für grössere Werte von  $r$ , von einer gewissen Grenze an. Man erhielt etwa  $r > 30$  cm. Bei den Versuchen von Morin mit grossen Rädern, von 42 bis 103 cm Radius, ist das Gesetz erfüllt. Die Versuche Lindmans zeigten, dass Dupuits Gleichung (2) nur annähernd gültig ist. Lindmans erste Versuche wurden ausgeführt mit Ebenholz auf Ebenholz, spätere aber zu vielen verschiedenen Substanzen ausgedehnt. Wenn der Zylinder aus hartem, die Unterlage aus plastischem Material (wie z. B. Blei) war, blieb sogar  $q$  nicht vom Drucke  $P$  unabhängig, sondern nahm mit demselben zu, dagegen umgekehrt ab, wenn die Unterlage weich und zusammendrückbar (wie z. B. Zeug auf hartem Boden) war. Die rollende Reibung war unabhängig von der Länge des berührenden Zylinders, wenn dieser nicht ganz kurz wurde. Die Zunahme von  $q$  mit der Geschwindigkeit war langsamer auf einer unelastischen als auf einer elastischen Unterlage. Die rollende Reibung ergab sich bedeutend grösser bei geölten wie bei trockenen Flächen, dies besonders mit metallischen Berührungsflächen. Die Art der Politur und Reinheit der Flächen sowie der Substanzen der berührenden Körper hatte Einfluss auf die rollende Reibung, wie natürlich.

2. Meine Versuche über die Zapfenreibung in keilnutenförmigen Lägern, welche eine Art von gleitender Reibung ist, wurden ausgeführt mit der Lindmanschen Anordnung, nur mit dem Unterschiede, dass die ebene Unterlage Lindmans durch ein keilförmiges Lager mit dem Keilwinkel  $90^\circ$  hier ersetzt ist. Fig. 1 zeigt schematisch den Apparat, den ich »Drehpendel« nennen werde, trotzdem ja jedes Pendel Drehbewegungen ausführt.  $O$  ist der Achsenzapfen oder tragender Zylinder des Pendels mit der Stange  $F$  und dem längs der Stange verschiebbaren

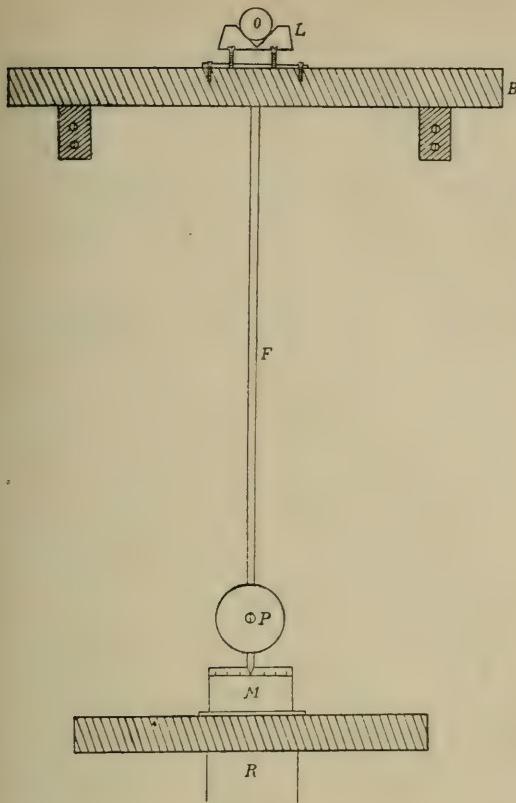


Fig. 1.

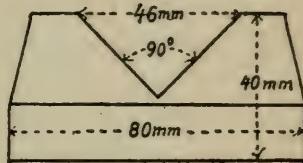


Fig. 2.

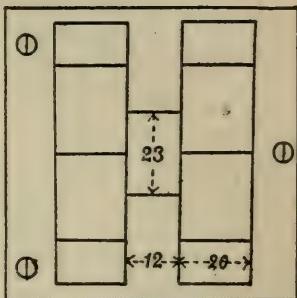


Fig. 3.

Gewicht  $P$ ,  $L$  das Zapfenlager, dessen Dimensionen aus den Figuren 2 und 3 hervorgehen,  $M$  eine Millimeterscala, längs welcher der unterste dünne Zeiger des Pendels sich bewegt und die zum Ablesen der immer kleinen Amplituden dient. Hierbei wurde eine Vergrösserungslinse benutzt. Es gab überall vier Pendel, zwei aus Messing von je 590 und 637 mm Länge und elliptischem Querschnitt mit den Achsen bez. 10 und 6, 6 und 2 mm, ein hohles aus einem 1080 mm langen Eisenrohr gebautes, mit einem inneren Radius des Querschnitts von 7 mm und äusserem von 9 mm, schliesslich ein hölzernes 1080 mm langes Pendel, dessen Stange einen Querschnitt in der Form eines regulären Achtecks von etwa 15 mm Dicke hatte.

Die benutzten Zylinder waren teils aus Ebenholz, und zwar fünf mit den Radien 4.75, 6.4, 10.0, 14.05 und 25.45 mm, teils aus Gusseisen, d. h. drei Stücke mit den Radien 4.8, 6.6 und 14.9 mm. Das keilnuten-

förmige Lager war gebaut aus Gusseisen, mit gefeilten und fein geschliffenen Flächen. Später wurden dann auch Versuche mit Unterlage aus Glas gemacht, indem auf die beiden Flächen des Keillagers zwei gleich grosse geschliffene rechteckige Glasplatten (4.5 cm lang und 5.5 cm breit) befestigt wurden, welche Schlitte von 1.2 cm Länge und Breite zum Durchlassen der Pendelstange hatten. Um sie unbeweglich auf der eisernen Unterlage zu halten, wurden dünne Gummiplatten auf die Rückseite des Glases geleimt.

Der Abstand zwischen der Zylinderachse und dem Schwerpunkt des Pendels wurde dadurch bestimmt, dass das Ganze im Gleichgewicht auf eine Stahlschneide gestellt wurde; es ergaben sich Werte die auf ung. 1 mm genau sind.

Die Schwingungszeiten wurden mit Hülfe eines Sekundometers beobachtet, das Zehntel Sekunde anzeigte.

Weil die Dämpfung durch die Reibung im Keillager bedeutend war, hatte die Dämpfung durch den Widerstand der Luft keinen merkbaren Einfluss. Es wurden deshalb diese Versuche, im Gegensatz zu Herrn Lindmans, ohne Evakuieren der Luft ausgeführt.

3. Zuerst soll die Theorie der Versuch e gegeben werden. Längs jeder der Anliegegeraden  $A_1$  und  $A_2$  (Fig. 4) des Zylinders in dem keilnutenförmigen Lager entsteht bei der Bewegung ein schiefer Druck  $R$ , der sich aus Normaldruck  $N$  und Reibungskraft  $F = f N$  zusammensetzt und mit der Normalen den Winkel  $\varphi$  der gleitenden Reibung bildet. Die beiden schiefen Drücke  $R_1$  und  $R_2$  schneiden sich im Punkte  $D$  und geben zusammen eine Resultante  $R$ , welche der Schwere  $mg$  des Pendels parallel, aber entgegengesetzt gerichtet ist. Mit Hülfe des Satzes von der Bewegung des Schwerpunktes, auf die vertikale Richtung angewandt, ergibt sich

$$R = mg - m \frac{d^2y}{dt^2},$$

und nach Einsetzen von  $y = l \cos u$ ,

$$(3) \quad R = mg + ml \left\{ \cos u \left( \frac{du}{dt} \right)^2 + \sin u \frac{d^2u}{dt^2} \right\},$$

Bezeichnet  $M$  das Trägheitsmoment des Pendels in Bezug auf die Drehungsachse  $O$ , so gibt der Satz von der Winkelbeschleunigung einer Drehbewegung

$$(4) \quad M \frac{d^2u}{dt^2} = \mp qR - mgl \sin u,$$

wobei  $q$  immer positiv gerechnet und das obere Zeichen genommen wird, wenn der Winkel  $u$  wächst, dagegen das untere, wenn er abnimmt. Man muss somit, wie immer bei der Reibung, verschiedene Differentialgleichungen für die Bewegungen in dem einen und dem anderen Sinne benutzen.

Setzt man den Wert von  $R$  aus (3) in (4) ein, erhält man

$$(5) \quad M \frac{d^2u}{dt^2} = \mp qmg - mgl \sin u$$

$$\mp qml \left\{ \cos u \left( \frac{du}{dt} \right)^2 + \sin u \frac{d^2u}{dt^2} \right\}.$$

Der Schwerpunktssatz für die horizontale Richtung gibt

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = 0$$

und mit  $x = -l \sin u$

$$\cos u \frac{d^2u}{dt^2} = \sin u \left( \frac{du}{dt} \right)^2.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wird die Gleichung (5) in die endgültige Form

$$(6) \quad M \frac{d^2u}{dt^2} = \mp qmg - mgl \sin u \mp \frac{qml}{\cos u} \left( \frac{du}{dt} \right)^2$$

transformiert, welche also die strenge Differentialgleichung der Bewegung des reibenden Drehpendels darstellt.

Weil wir nur sehr kleine Schwingungen betrachten, können wir  $\sin u = u$  setzen und das letzte Glied auf der rechten Seite von (6) weglassen. Dann wird

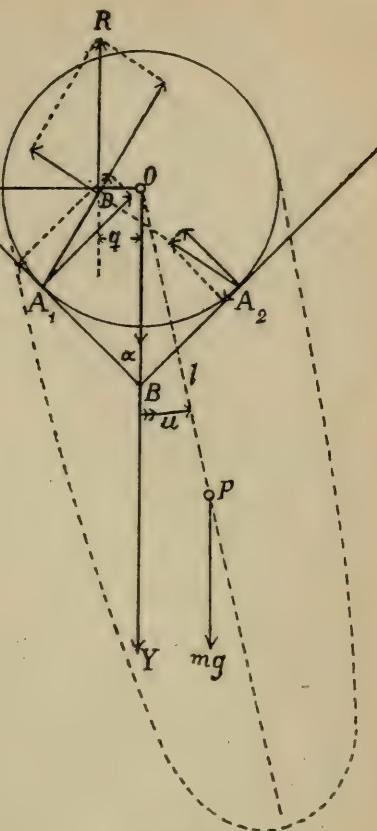


Fig. 4.

$$(7) \quad M \frac{d^2u}{dt^2} = \mp qmg - mgl u,$$

somit, abgesehen vom doppelten Zeichen, die Differentialgleichung einer einfachen harmonischen Bewegung, deren Mittelpunkt von der  $t$ -Achse verschoben ist.

Das allgemeine Integral der Gleichung (7) lautet für die Bewegung von links nach rechts (wachsende  $u$ )

$$(8) \quad u = -\frac{q}{l} + c \sin \left( \sqrt{\frac{mgl}{M}} t + b \right)$$

und für die Bewegung von rechts nach links (abnehmende  $u$ )

$$(9) \quad u = \frac{q}{l} + c' \sin \left( \sqrt{\frac{mgl}{M}} t + b' \right),$$

worin  $c$  und  $b$ ,  $c'$  und  $b'$  unbestimmte Integrationskonstanten sind.

Es ist

$$(10) \quad t_0 = \pi \sqrt{\frac{M}{mgl}}$$

die einfache Schwingungszeit der entstehenden isochronen harmonischen Schwingungen,  $q/l$  die Verschiebung des Schwingungszentrums, nach unten von der  $t$ -Achse bei einer Bewegung von links nach rechts und nach oben bei einer Bewegung von rechts nach links, somit immer wechselnd nach einer halben oder einfachen Schwingung. Die Bewegung setzt sich fort so lange als die Amplitudenbedingung

$$(11) \quad \max |u| > \frac{q}{l}$$

erfüllt ist, hört aber auf, wenn  $\max |u| = q/l$  oder kleiner wird.

Die Bewegung möge anfangen aus Ruhe in der Lage links  $u = -u_0$ , wobei  $u_0 > q/l$ . Dann sind die successiven Amplituden der harmonischen Halbschwingungen

rechts

$$\text{zur Zeit } t_0 : \quad a_1 = u_0 - 2 \frac{q}{l},$$

$$\text{» » } 3t_0 : \quad a_3 = u_0 - 6 \frac{q}{l},$$

$$\text{» » } (2n-1)t_0 : \quad a_{2n-1} = u_0 - 2(2n-1) \frac{q}{l},$$

links

$$\text{zur Zeit } 2t_0 : \quad a_2 = u_0 - 4 \frac{q}{l},$$

$$\text{» » } 4t_0 : \quad a_4 = u_0 - 8 \frac{q}{l},$$

$$\text{» » } 2nt_0 : \quad a_{2n} = u_0 - 4n \frac{q}{l},$$

vorausgesetzt dass sie positive Grössen geblieben und die Bewegung nicht schon aufgehört hat. Die Fig. 5 stellt eine derartige, aus vier Halbschwingungen zusammengesetzte Bewegung dar.

Es wurde meistens die Abnahme des Pendelausschlags bei der ersten vollständigen Schwingung hin und zurück beobachtet. Die Abnahme des Ausschlagswinkels ist  $4q/l$ . Wird sie mit  $e$  bezeichnet, so erhält man also zur Bestimmung von  $q$  die Gleichung

$$(12) \quad \dot{q} = \frac{el}{4}.$$

Eine ganz ähnliche Gleichung wurde von Lindmann für das Rollpendel gegeben.

4. Ich komme jetzt zu den Versuchen. Zuerst wurden die Reibungsflächen des Zylinders und keilnutenförmigen Lagers gut gereinigt und von Staub befreit. Gegen frischen Staub während der Versuche schützte ein Deckel aus Pappe. Die Millimeterscala wurde auf richtige Höhe eingestellt und die Gleichgewichtslage des Pendels bestimmt, und zwar aus den Grenzlagen nach beiden Seiten, denn die Reibung der Ruhe bewirkt, dass es ein 2 bis 8 mm langes Gleichgewichtsintervall gibt, je nach den Umständen. Das Pendel wurde dann nach links abgelenkt,

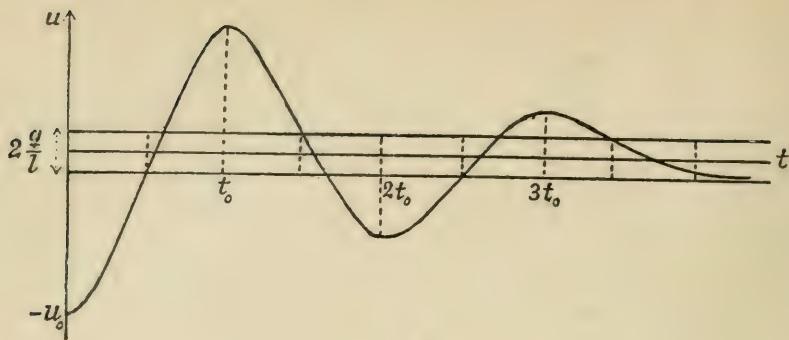


Fig. 5.

die Lage abgelesen, und das Pendel plötzlich losgelassen. Bei der ersten Rückkehr nach links wurde die Lage des Zeigers auf der Scala wieder abgelesen, (bei einigen Versuchen mehrere solche Umkehrlagen links, was jedoch schwieriger war, weil die einfache Schwingungszeit nur 0.4 bis 1.0 Sek. betrug). Es sei  $a$  die Anfangsablesung,  $a'$  die Endablesung, so ist die Dämpfung während der ersten vollständigen Schwingung

$$d = (a - a') \text{ mm},$$

ferner  $L$  der Abstand von der Drehungssachse  $O$  zur Zeigerspitze, so wird die Dämpfung des Ausschlagswinkels

$$(13) \quad e = \frac{d}{L}.$$

Die Gleichung (12) gibt dann die Hauptformel für die Berechnung der Beobachtungen der Reibungsversuche

$$(14) \quad q = \frac{l d}{4 L} = \frac{l (a - a')}{4 L}.$$

Die Werte von  $a - a'$  betrugen 4 bis 20 mm. Es sei  $r$  der Radius des Zylinders,  $W$  das Gewicht des ganzen Pendels,  $T$  seine vollständige Schwingungszeit und  $h$  die Länge der Berührungsstrecke des Zylinders.

Wenn der halbe Keilwinkel in der Fig. 4 gleich  $\alpha$  ist, so berechnet man aus den geometrischen Verhältnissen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Hj. Tallqvist, Lehrbuch der technischen Mechanik, I, § 95 B.

$$q = \frac{\sin 2\varphi}{2 \sin \alpha} r$$

oder genügend genau, mit  $\cos \varphi = 1$ ,  $\sin \varphi = \operatorname{tg} \varphi = f =$  dem Reibungskoeffizienten im gewöhnlichen Sinne,

$$(15) \quad q = \frac{fr}{\sin \alpha}$$

und zufolge (14)

$$(16) \quad f = \frac{1}{4} \frac{ld \sin \alpha}{Lr}$$

oder speziell mit  $\alpha = 45^\circ$ , wie in meinem Lager,

$$(17) \quad f = \frac{\sqrt{2}}{8} \frac{ld}{Lr}.$$

Das Kraftmoment beim Pendel, das gleich der Summe der Momente in Bezug auf  $O$  der beiden Reibungskräfte in  $A_1$  und  $A_2$  ist, beträgt

$$mgq = \frac{f}{\sin \alpha} Wr.$$

Man nennt hierin

$$(18) \quad f' = \frac{f}{\sin \alpha},$$

jetzt speziell

$$(19) \quad f' = \sqrt{2} f = 1,414 f$$

den Zapfenreibungskoeffizienten des keilnutenförmigen Lagers.

Nach (15) und (18) ist

$$(20) \quad f' = \frac{q}{r},$$

d. h. der Zapfenreibungskoeffizient der Quotient aus dem Hebelarm der Zapfenreibung und dem Zylinderradius.

5. Die ersten Versuchsreihen wurden ausgeführt mit dem kürzeren Messingpendel, wo  $L = (590 + r)$  mm, und einem Zylinder aus Eben-

holz vom Radius  $r = 6.4$  mm und der Länge  $h = 2.20$  mm der Stützlinie, in einem Lager aus Gusseisen. Man benutzte drei verschiedene Gewichte  $P$ , die nach einander an die Pendelstange angeschraubt wurden. Die Resultate waren:

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 1. $W = 223$ g. $l = (263 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,2$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
8	1,25	0,762	20	12,50	0,847
10	3,15	0,774	22	14,40	0,858
12	5,00	0,791	24	16,35	0,864
14	6,85	0,807	26	18,25	0,875
16	8,70	0,824	28	20,20	0,881
18	10,60	0,836			

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 2. $W = 415$ g. $l = (396 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,35$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
6	1,37	0,781	18	13,00	0,843
8	3,30	0,793	20	14,95	0,852
10	5,25	0,801	22	16,90	0,860
12	7,15	0,818	24	18,85	0,869
14	9,10	0,827	26	20,80	0,877
16	11,05	0,835	28	22,75	0,886

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers 3. $W = 588$ g. $l = (441 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,38$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
6	1,80	0,788	16	11,35	0,872
8	3,68	0,810	18	13,25	0,891
10	5,60	0,825	20	15,20	0,900
12	7,50	0,844	25	20,05	0,928
14	9,40	0,863			

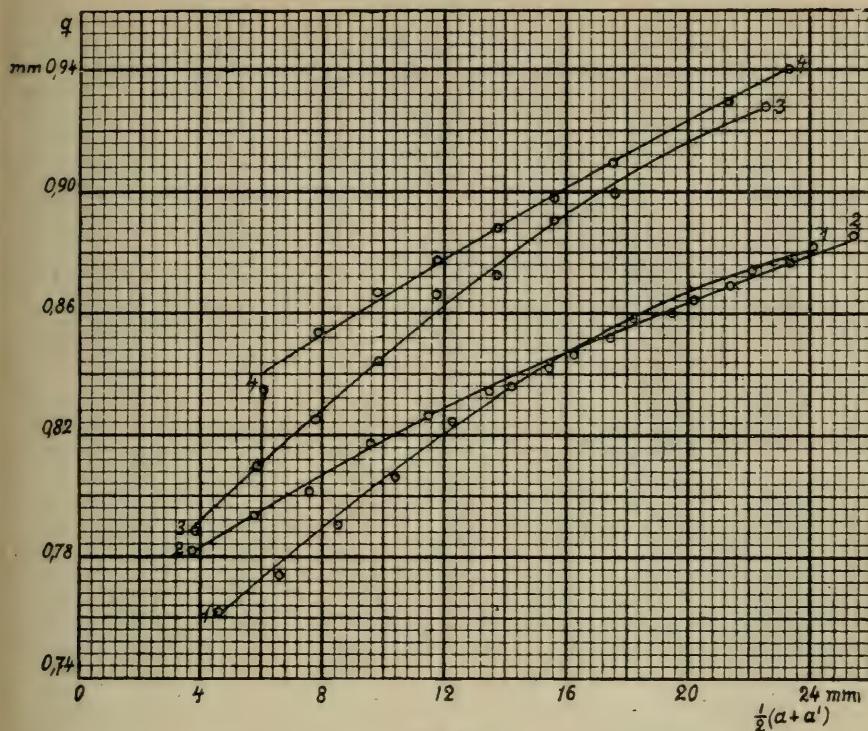


Fig. 6.

Alle drei Reihen zeigen eine regelmässige Zunahme von  $q$ , wenn die Anfangsamplitude  $a$  vergrössert wird. In der Fig. 6 sind entsprechende Kurven so gezeichnet, dass die mittleren Amplituden  $a_1 = \frac{1}{2}(a + a')$  als Abszissen, die Hebelarme  $q$  der Zapfenreibung als Ordinaten abgetragen sind. Die Kurven zeigen, dass  $q$  zuerst schneller und dann langsamer wächst. Man erblickt hierin eine *Zunahme der Zapfenreibung mit zunehmender Geschwindigkeit*. Dasselbe zeigt noch die in der Fig. 6 enthaltene vierte Kurve, welche sich ergab, wenn man das Gewicht  $P$  längs der Pendelstange aufwärts schob, während das Gewicht des Pendels dasselbe wie im Versuch 3 blieb. Die Schwingungszeit wurde kürzer und die Geschwindigkeiten wuchsen.

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 4. $W = 588$ g. $l = (161 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,1$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
12	0,10	0,835	22	9,20	0,898
14	1,85	0,853	24	11,05	0,909
16	3,65	0,867	28	14,75	0,930
18	5,50	0,877	30	16,60	0,940
20	7,35	0,888			

Der Amplitude  $a_1 = 10$  mm entsprechen bei den Kurven 3 und 4 bez.  $q_3 = 0,847$  mm und  $q_4 = 0,868$  mm. Vergrössert man  $a_1$  im Verhältnis 1,38 : 1,1 der Schwingungszeiten, so kommt man zu  $a_1 = 12,55$ . In der dritten Kurve entspricht hierzu die Ordinate  $q_3 = 0,867$  mm, fast genau gleich  $q_4$  für  $a_1 = 10$  mm. Hiermit ist nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit der Bewegung wirklich der massgebende Faktor ist.

Dasselbe zeigen folgende Versuchsreihen mit demselben Pendel und verschobenem Gewicht.

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 5. $W = 761$ g. $l = (466 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
6	2,10	0,772	20	15,65	0,861
8	4,03	0,784	22	17,60	0,871
10	5,95	0,802	24	19,55	0,881
12	7,85	0,822	26	21,50	0,891
14	9,80	0,832	28	23,50	0,891
16	11,75	0,842	30	25,50	0,891
18	13,70	0,851	32	27,50	0,891

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

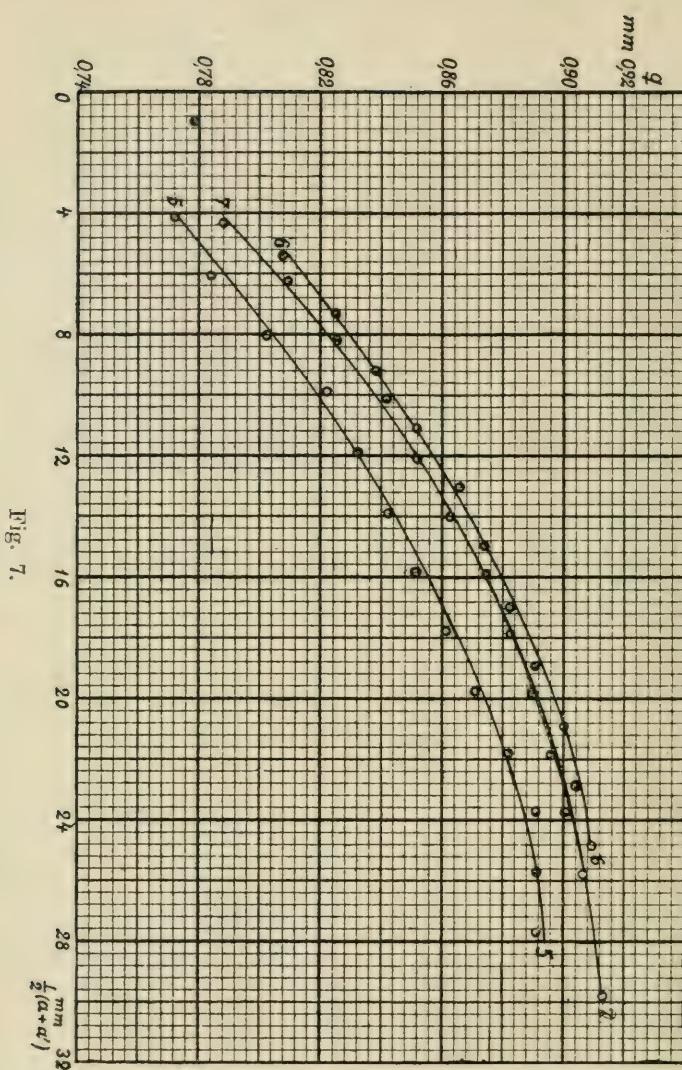
Vers. 6. $W = 761$ g. $l = (203 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,0$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	0,80	0,808	22	11,95	0,882
12	2,60	0,825	24	13,85	0,891
14	4,45	0,838	26	15,75	0,900
16	6,30	0,852	28	17,70	0,904
18	8,15	0,865	30	19,65	0,909
20	10,05	0,873			

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 7. $W = 761$ g. $l = (251 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,1$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
8	0,70	0,788	22	13,82	0,883
10	2,50	0,809	24	15,75	0,890
12	4,35	0,825	26	17,70	0,896
14	6,20	0,842	28	19,65	0,901
16	8,10	0,852	30	21,60	0,907
18	10,00	0,863	34	25,55	0,913
20	11,90	0,874			

Die Resultate sind in der Fig. 7 graphisch wiedergegeben, in derselben Weise wie die Fig. 6 erhalten wurde. Der Amplitude  $a_1 = 8$  mm entsprechen die Ordinaten  $q_5 = 0,802$ ,  $q_6 = 0,831$  und  $q_7 = 0,825$  mm. Den im Verhältnis der Schwingungszeiten, d. h.  $1,4 : 1,0$  und  $1,4 : 1,1$  vergrösserten Amplituden bez. 11,2 mm und 10,2 mm entsprechen die Ordinaten  $q_5 = 0,830$  mm und  $q_5 = 0,824$  mm, welche sehr nahe gleich den der Amplitude  $a_1 = 8$  mm angehörenden Werten  $q_6$  und  $q_7$  sind. Eine ähnliche Rechnung gibt für  $a_1 = 10$  mm,  $q_5 = 0,822$ ,  $q_6 = 0,845$ ,  $q_7 = 0,840$  mm und nach Reduktion die entsprechenden  $q_5 = 0,844$  und  $q_5 = 0,839$  mm, schliesslich eine für  $a_1 = 16$  mm und  $q_5 = 0,852$ ,  $q_6 = 0,879$ ,  $q_7 = 0,874$  ausgeführte Reduktion  $q_5 = 0,883$  und  $q_5 = 0,874$  mm, den früheren Werten  $q_6$  und  $q_7$  somit fast gleich.

Ähnliche Versuche sind mit anderen Zylindern (Vers. 8 und 9), sowie mit anderen Pendeln und Unterlagen ausgeführt worden (Vers. 10—13).



Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 8. $W = 403$ g. $l = (406 + r)$ mm. $r = 4,75$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
4	0,10	0,674	18	13,55	0,769
6	2,00	0,691	20	15,50	0,777
8	3,90	0,708	22	17,45	0,786
10	5,80	0,725	24	19,40	0,794
12	7,70	0,743	26	21,35	0,803
14	9,60	0,751	28	23,32	0,808
16	11,60	0,760	30	25,30	0,812

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 9. $W = 403$ g. $l = (189 + r)$ mm. $r = 4,75$ mm. $T = 1,0$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	1,15	0,721	22	12,20	0,798
12	2,90	0,741	24	14,10	0,806
14	4,70	0,758	26	16,00	0,815
16	6,50	0,774	28	17,90	0,823
18	8,40	0,782	30	19,85	0,827
20	10,30	0,790	32	21,80	0,831

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 10. $W = 1193$ g. $l = (692 + r)$ mm. $r = 10$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
8	0,10	1,269	20	11,70	1,334
10	2,10	1,269	22	13,60	1,350
12	4,05	1,277	24	15,50	1,366
14	6,00	1,286	26	17,45	1,374
16	7,90	1,302	35	26,25	1,406
18	9,80	1,318			

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 11. $W = 1193$ g. $l = (440 + r)$ mm. $r = 10$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
15	2,35	1,303	26	12,65	1,375
18	5,20	1,318	28	14,55	1,385
20	7,10	1,329	30	16,45	1,396
22	8,95	1,344	35	21,25	1,416
24	10,80	1,360			

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Glas.

Vers. 12. $W = 761$ g. $l = (466 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
6	2,35	0,723	16	12,15	0,763
8	4,35	0,723	18	14,10	0,772
10	6,30	0,733	20	16,07	0,778
12	8,25	0,742	25	21,05	0,782
14	10,20	0,752	30	26,05	0,782

Kleineres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Glas.

Vers. 13. $W = 761$ g. $l = (228 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,0$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	2,50	0,739	18	10,20	0,778
12	4,50	0,749	20	12,05	0,788
14	6,30	0,758	25	17,00	0,788
16	8,20	0,768	30	22,00	0,788

Die Fig. 8 zeigt die Kurven 8, 9, 12 und 13, die Fig. 9 die Kurven 10 und 11<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Links ganz oben in Fig. 8 soll 13, nicht 12 stehen.

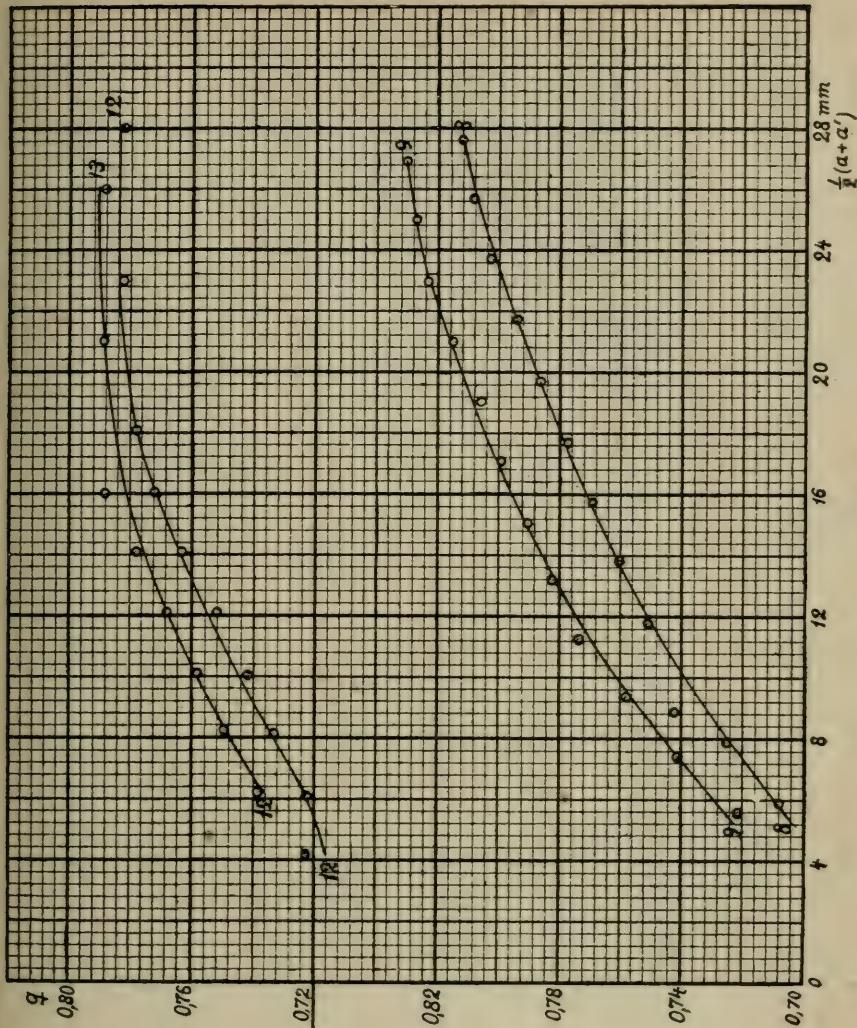


Fig. 8.

Die Prüfung der Abhängigkeit der Zapfenreibung von der Gleitgeschwindigkeit fällt nicht immer ganz so genau aus wie in den früheren Beispielen, besonders bei den Versuchen 8 und 9. Man muss aber bedenken, dass die Grösse  $d = a - a'$  nur auf 0.1 à 0.2 mm genau erhalten wird. Sehr wichtig ist auch, dass der Tragzyylinder des Pendels sich bei zwei Vergleichsversuchen in genau derselben Lage im Verhältnis zur Unterlage befindet. Das Endresultat ist ähnlich demjenigen für gleitende Reibung und rollende Reibung.

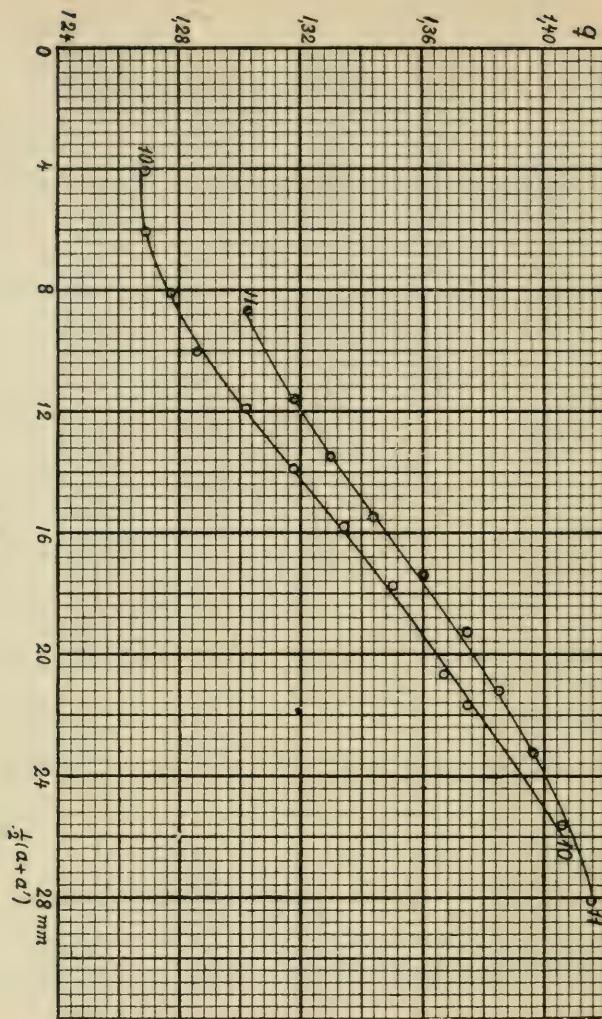


Fig. 9.

Der Hebelarm  $q$  der Zapfenreibung wächst zuerst schnell mit der Geschwindigkeit, dann langsamer und scheint bei grösseren Geschwindigkeiten sich einem konstanten Werte zu nähern.

6. Alsdann wurde untersucht, wie  $q$  vom Gewicht  $W$  des Pendels und vom Radius  $r$  des Zapfens abhängt. Bei den Versuchen 14—25 ist das eiserne Pendel benutzt worden.

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 14. $W = 816,7$ g. $l = (556 + r)$ mm. $r = 4,75$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	4,95	0,651	20	14,80	0,671
15	9,85	0,664	25	19,75	0,677

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 15. $W = 1177$ g. $l = (645 + r)$ mm. $r = 4,75$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	5,6	0,656	20	15,45	0,678
15	10,5	0,671	25	20,40	0,685

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 16. $W = 1540$ g. $l = (688 + r)$ mm. $r = 4,75$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	5,85	0,660	20	15,70	0,684
15	10,75	0,676	25	20,65	0,692

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 17. $W = 2630$ g. $l = (705 + r)$ mm. $r = 4,75$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	5,95	0,660	20	15,80	0,684
15	10,85	0,676	25	20,75	0,692

Bestimmt man aus diesen Versuchen für die mittlere Amplitude  $a_1 = 15$  mm die entsprechenden  $q$ -Werte, was am besten graphisch gemacht wird, so erhält man:

Vers. 14	$W = 816.7 \text{ g}$	$q = 0.668 \text{ mm}$
» 15	$1177.0 \text{ »}$	$0.675 \text{ »}$
» 16	$1540.0 \text{ »}$	$0.680 \text{ »}$
» 17	$2630.0 \text{ »}$	$0.680 \text{ »}$
Mittel: $q = 0.676 \text{ mm}$		

Es bleibt also  $q$  sehr nahe konstant, wenn das Gewicht sich ändert.

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r) \text{ mm}$ . Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 18. $W = 831 \text{ g}$ . $l = (534 + r) \text{ mm}$ . $r = 10 \text{ mm}$ . $T = 1,7 \text{ Sek}$ .					
$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$	$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$
10	0,35	1,201	25	15,10	1,233
15	5,25	1,214	30	20,00	1,245
20	10,15	1,226			

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r) \text{ mm}$ . Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 19. $W = 1554 \text{ g}$ . $l = (666 + r) \text{ mm}$ . $r = 10 \text{ mm}$ . $T = 1,7 \text{ Sek}$ .					
$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$	$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$
10	2,30	1,192	25	17,00	1,238
15	7,20	1,207	30	21,90	1,254
20	12,10	1,223			

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r) \text{ mm}$ . Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 20. $W = 2645 \text{ g}$ . $l = (680 + r) \text{ mm}$ . $r = 10 \text{ mm}$ . $T = 1,7 \text{ Sek}$ .					
$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$	$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$
10	2,50	1,185	25	17,10	1,248
15	7,40	1,200	30	22,00	1,264
20	12,25	1,225			

Aus diesen Versuchen findet man zu der mittleren Amplitude  $a_1 = 15 \text{ mm}$  die  $q$ -Werte:

Vers. 18	$W = 831 \text{ g}$	$q = 1.226 \text{ mm}$
» 19	$1554 \text{ »}$	$1.220 \text{ »}$
» 20	$2654 \text{ »}$	$1.219 \text{ »}$
Mittel: $q = 1.222 \text{ mm}$ ,		

somit eine sehr konstante Grösse  $q$ .

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r) \text{ mm}$ . Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 21. $W = 855 \text{ g}$ , $l = (519 + r) \text{ mm}$ , $r = 14,05 \text{ mm}$ , $T = 1,7 \text{ Sek.}$					
$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$	$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$
15	1,30	1,666	25	10,55	1,756
20	5,90	1,715	30	15,25	1,794

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r) \text{ mm}$ . Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 22. $W = 1578 \text{ g}$ , $l = (634 + r) \text{ mm}$ , $r = 14,05 \text{ mm}$ , $T = 1,7 \text{ Sek.}$					
$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$	$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$
15	3,60	1,685	25	12,85	1,796
20	8,25	1,737	30	17,60	1,833

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r) \text{ mm}$ . Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 23. $W = 2668 \text{ g}$ , $l = (663 + r) \text{ mm}$ , $r = 14,05 \text{ mm}$ , $T = 1,7 \text{ Sek.}$					
$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$	$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$
15	4,10	1,683	25	13,45	1,783
20	8,75	1,737	30	18,10	1,837

Der mittleren Amplitude  $a_1 = 15 \text{ mm}$  entsprechend findet man:

Vers. 21	$W = 855 \text{ g}$	$q = 1.732 \text{ mm}$
» 22	$1578 \text{ »}$	$1.748 \text{ »}$
» 23	$2668 \text{ »}$	$1.743 \text{ »}$
Mittel: $q = 1.741 \text{ mm}$ ,		

somit einen ziemlich konstanten Wert.

Hieher gehören noch die zwei folgenden Versuchsreihen:

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 24. $W = 1939$ g. $l = (787 + r)$ mm. $r = 25,45$ mm. $T = 1,9$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
15	—	—	25	5,90	3,499
20	1,70	3,353	30	10,20	3,627

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 25. $W = 2713$ g. $l = (832 + r)$ mm. $r = 25,45$ mm. $T = 1,9$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
15	—	—	25	6,30	3,617
20	2,20	3,443	30	10,60	3,720

Hieraus ergibt sich für die mittlere Amplitude  $a_1 = 13.4$  mm:

Vers. 24	$W = 1939$ g	$q = 3.435$ mm
» 25	2713 »	3.521 »
Mittel: $q = 3.478$ mm.		

7. Die erhaltenen Mittelwerte von  $q$ , welche verschiedenen Zylindrerradien entsprechen, sind in der Fig. 10 graphisch dargestellt. Man sieht, dass  $q$  angenehert proportional dem Zylindrerradius  $r$  zunimmt. Die Gleichung (20) sollte somit einen konstanten Wert des Zapfenreibungskoeffizienten geben. In der Tat erhält man:

$r = 4.75$ mm	$q = 0.676$ mm	$f' = 0.143$
10.00 »	1.222 »	0.122
14.05 »	1.741 »	0.124
25.45 »	3.478 »	0.137.

Besser geht diese Abhängigkeit aus Versuchen hervor, die mit dem kürzeren Messingpendel ausgeführt wurden.

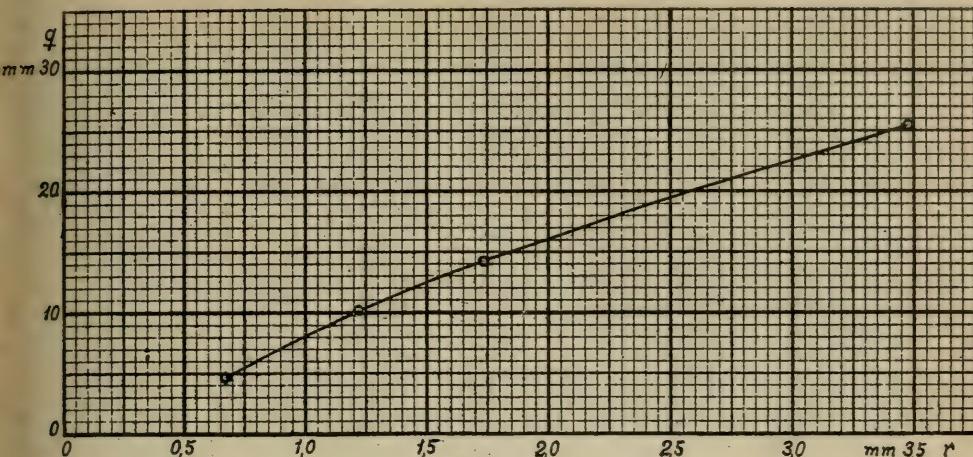


Fig. 10.

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 26. $W = 610$ g. $l = (425 + r)$ mm. $r = 14,05$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	0,0	1,817	25	14,0	1,999
15	4,6	1,890	30	18,8	2,035
20	9,25	1,953			

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 27. $W = 591$ g. $l = (440 + r)$ mm. $r = 10,0$ mm. $T = 1,35$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	2,9	1,331	25	17,0	1,500
15	7,6	1,388	30	21,8	1,538
20	12,3	1,444			

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 28. $W = 588$ g. $l = (441 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,38$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
6	1,80	0,788	20	15,20	0,900
10	5,60	0,825	25	20,05	0,928
16	11,35	0,872			

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 29.  $W = 576$  g.  $l = (450 + r)$  mm.  $r = 4,75$  mm.  $T = 1,35$  Sek.

$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
5	1,8	0,612	20	16,55	0,660
10	6,7	0,631	25	21,50	0,669
15	11,6	0,650	30	26,50	0,669

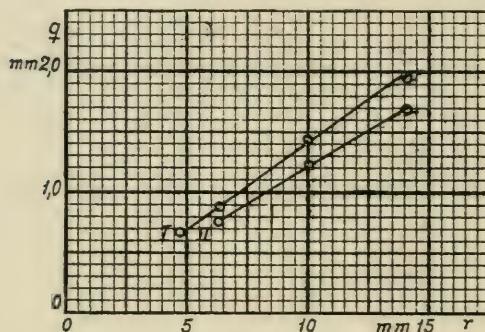


Fig. 11.

Aus entsprechenden Kurven, die hier nicht dargestellt sind, ergeben sich folgende zusammengehörende Werte von  $r$  und  $q$ , für nahe gleiche mittlere Amplituden, sowie  $f'$ .

Vers. 26	$r = 14.05$ mm	$a_1 = 14.5$ mm	$q = 1,951$ mm	$f' = 0.139$
27	10.00 »	15.0 »	1.426 »	0.143
28	6.40 »	14.7 »	0.878 »	0.138
29	4.75 »	15.0 »	0.654 »	0.138

Sie sind in der Fig. 11 graphisch dargestellt (Kurve I). Man sieht dass  $q$  sehr nahe proportional  $r$  ist, was gemäss (20) zu den wenig verschiedenen Werten des Zapfenreibungskoeffizienten  $f'$  führt. Diese Werte  $f'$  unterscheiden sich etwas, wenn auch nicht viel von den oben gegebenen. Die Ursache hierzu mag sein, dass die betreffenden Versuche in verschiedenen Semestern ausgeführt wurden, und der Zustand der reibenden Oberflächen sowie übrige Umstände nicht genau dieselben sein konnten.

Hier noch einige Versuchsreihen mit dem Eisenpendel zum Nachweis der Unabhängigkeit von  $f'$  von dem Radius  $r$ .

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 30. $W = 1930$ g. $l = (778 + r)$ mm. $r = 25,45$ mm. $T = 1,9$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
22	0,7	3,864	30	7,5	4,082
25	3,0	3,991			

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 31. $W = 1930$ g. $l = (632 + r)$ mm. $r = 14,06$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
15	1,5	1,990	25	10,45	2,145
20	5,9	2,078	30	15,0	2,211

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 32. $W = 1930$ g. $l = (692 + r)$ mm. $r = 10,0$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	1,2	1,414	25	15,3	1,559
15	5,8	1,478	30	20,1	1,591
20	10,5	1,527			

Eisernes Pendel.  $L = (1082 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 33. $W = 1930$ g. $l = (698 + r)$ mm. $r = 4,75$ mm. $T = 1,7$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	5,7	0,695	25	20,4	0,744
15	10,6	0,712	30	25,3	0,760
20	15,5	0,727			

Aus diesen Versuchen leitet man ab:

Vers. 30	$r = 25.45$ mm	$a_1 = 13.4$ mm	$q = 3.960$ mm	$f' = 0.156$
» 31	14.05 »	15.0 »	2.107 »	0.150
» 32	10.00 »	15.0 »	1.524 »	0.152
» 33	4.75 »	15.0 »	0.719 »	0.151

Die Werte von  $f'$  für verschiedene Zylinderradien sind also sehr konstant, aber etwas grösser wie die früheren, was dadurch erklärt wird, dass die Oberflächen des eisernen Lagers in einer längeren Zwischenzeit zwischen den verschiedenen Versuchsreihen sich ein wenig oxydiert hatten, was aber sogleich vergrössernd auf die Reibung wirkt.

Die letzte die Abhängigkeit zwischen  $r$  und  $q$  betreffende Versuchsreihe bezieht sich auf Ebenholzzyylinder in einem keilnutenförmigen Lager aus Glas.

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Glas.

Vers. 34. $W = 610$ g. $l = (425 + r)$ mm. $r = 14,05$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	1,3	1,581	25	15,4	1,744
15	5,9	1,653	30	20,2	1,781
20	10,6	1,708			

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Glas.

Vers. 35. $W = 591$ g. $l = (440 + r)$ mm. $r = 10,0$ mm. $T = 1,35$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	3,9	1,144	25	18,2	1,275
15	8,65	1,191	30	23,0	1,313
20	13,4	1,238			

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Glas.

Vers. 36. $W = 588$ g. $l = (441 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,38$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
5	1,2	0,713	20	15,9	0,769
10	6,1	0,731	25	20,85	0,778
15	11,0	0,750	30	25,8	0,788

Aus entsprechenden, hier nicht dargestellten Kurven findet man:

Vers. 34	$r = 14.05 \text{ mm}$	$a_1 = 14.5 \text{ mm}$	$q = 1.701 \text{ mm}$	$f' = 0.121$
» 35	$10.0 \text{ »}$	$15.0 \text{ »}$	$1.220 \text{ »}$	$0.122$
» 36	$6.4 \text{ »}$	$14.7 \text{ »}$	$0.758 \text{ »}$	$0.119,$

somit  $f'$  wieder sehr konstant, etwas kleiner wie zwischen Ebenholz und Gusseisen. Die Kurve II in der Fig. 11 bezieht sich auf die jetzt betrachteten Werte.

8. Dann wurde untersucht, ob die Grösse der Stützfläche, somit die Länge  $h$  der Anliegegeraden einen Einfluss auf die Zapfenreibung hat. Die Versuchsanordnung bei den Versuchen 37—40 war:

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r) \text{ mm}$ . Ebenholz auf Gusseisen.  
 $W = 225 \text{ g}$ .  $r = 10 \text{ mm}$ .  $l = (261 + r) \text{ mm}$ .  $T = 1.2 \text{ Sek}$ .

Vers. 37. $h = 2,20 \text{ mm}$			Vers. 38. $h = 2,5 \text{ mm}$		
$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$	$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$
15	2,2	1,445	15	2,2	1,445
20	6,8	1,440	20	6,85	1,484
25	11,5	1,523	25	11,5	1,523
30	16,2	1,557	30	16,2	1,557

Vers. 39. $h = 2,25 \text{ mm}$			Vers. 40. $h = 2,05 \text{ mm}$		
$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$	$a \text{ mm}$	$a' \text{ mm}$	$q \text{ mm}$
15	2,25	1,439	15	4,8	1,151
20	6,85	1,485	20	9,4	1,196
25	11,6	1,512	25	14,0	1,241
30	16,3	1,546	30	18,7	1,276

Die früheren Versuche haben gezeigt, dass der Zapfenreibungs-koeffizient  $f'$  konstant bleibt, wenn  $h$  zwischen den dabei benutzten Werten 40—5 mm variiert. Wenn  $h$  so klein wie 1 mm wird, bekommen  $q$  und  $f'$  schon merkbar kleinere Werte. Dann sind aber die Berührungs-flächen so klein, dass man sie als in scharfe Prismen endend betrachten kann, und bei scharfen Spitzen und Kanten hören die gewöhnlichen Reibungsgesetze bekanntlich zu gelten auf. Das Resultat ist also:

Der Hebelarm  $q$  der Zapfenreibung (und der Koeffizient  $f'$  derselben) sind unabhängig von der Grösse der Berührungsflächen, vorausgesetzt dass die Reibungsflächen nicht in Kanten oder Spitzen enden (d. h. dass  $h$  einen gewissen Grenzwert übersteigt). Dieser Grenzwert  $h_0$  hängt von dem Drucke des Zylinders gegen die Unterlage ab und wächst mit dem Druck.

9. Es wurden ausnahmsweise auch einige Versuche (N:o 41 und 42) ausgeführt, in welchen mehrere Amplituden nach einander beobachtet wurden.

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 41. $W = 761$ g. $l = (466 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
30	25,5	0,891	28	23,5	0,891
25,5	21,3	0,832	23,5	19,3	0,832
21,3	17,5	0,822	19,3	15,2	0,812
17,15	13,05	0,812	15,2	11,15	0,802
13,05	9,05	0,792	11,15	7,15	0,792
9,05	5,10	0,782	7,15	3,20	0,782
5,10	1,20	0,772			

Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm. Ebenholz auf Gusseisen.

Vers. 42. $W = 761$ g. $l = (251 + r)$ mm. $r = 6,4$ mm. $T = 1,1$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
34	25,45	0,923	30	21,55	0,912
25,45	17,35	0,874	21,55	13,60	0,858
17,35	9,55	0,842	13,60	6,00	0,820
9,55	2,20	0,793			

Der Versuch 41 ist ein Gegenstück zu dem Versuche 5, der Versuch 42 zu dem Versuche 7. Die Fig. 12 veranschaulicht alle diese vier Versuche, mit der mittleren Amplitude  $a_1$  als Abszisse und  $q$  als Ordinate. Sie zeigen zunächst, dass auch bei den Versuchen 41 und 42 die Reibung mit abnehmender Geschwindigkeit abnimmt, wie immer, ferner aber dass die Dämpfung während der ersten halben Schwingung von der Ruhe aus unverhältnismässig stark ist, und zwar mehr als durch die

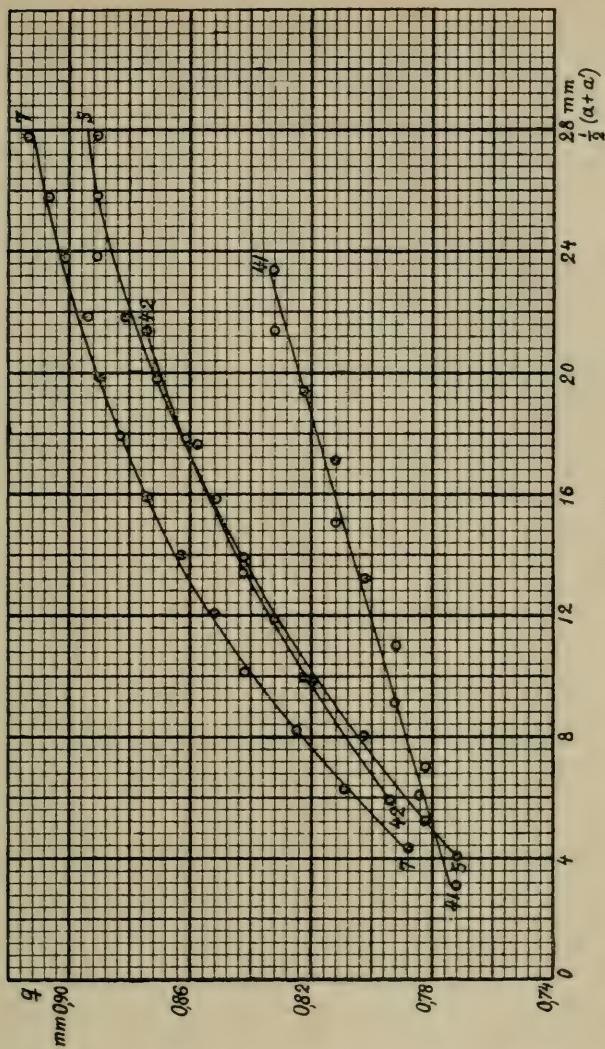


Fig. 12.

grössere Reibung zufolge der grösseren Geschwindigkeit erklärt werden kann, während der folgenden halben Schwingungen dagegen mehr normale und gleichmässige Werte aufzeigt. Hierzu kann es kaum eine andere Ursache geben als das beim Loslassen des Pendels eine »Reibung der Ruhe« wirkt oder »Reibung beim Übergang aus Ruhe in Bewegung«, welche grösser ist wie die Reibung während der danach folgenden Bewegung und grade eine starke Dämpfung der ersten halben Schwingung zur Folge hat. Dagegen wirkt nachher in den Umkehrpunkten der

Pendelbewegung keine eigentliche Reibung der Ruhe, die eine ähnliche Wirkung zu Stande bringen könnte, denn die Zeit des Stillstehens ist hierzu allzu kurz, um eine Reibung der Ruhe aufkommen zu lassen.

Nimmt man die kleinsten Amplituden in 41 und 5 oder in 42 und 7, so erhält man denselben Wert der Grösse  $q$ . Dies zeigt, dass es bei kleinen Geschwindigkeiten keinen Unterschied zwischen Reibung der Ruhe und Reibung der Bewegung gibt, sondern dass sie stetig in einander übergehen, wie auch Charlotte Jacob behauptet hatte.

10. Zuletzt stelle ich hier Resultate von Versuchen zusammen, die ich mit Eisenzylinern auf Eisen- und Glasunterlagen angestellt habe, wobei außerdem die Reibungsflächen in einigen Versuchen geölt oder mit Wasser benetzt waren. — Mit den Eisenzylinern war es besonders schwer die Versuche auszuführen, weil die Reibung während der Zeit derselben nicht konstant blieb, sondern zunahm, und zwar bei trockenen Flächen. Die Ursache hiezu ist die, dass der Zylinder sich in das Lager um so mehr einarbeitet, je mehr Versuche man macht.

### Eisen auf Eisen.

T r o c k e n e F l ä c h e n. Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm.

Vers. 43. $W = 606$ g. $l = (428 + r)$ mm.			$r = 4,8$ mm. $T = 1,35$ Sek. Vers. 44.		
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	5,0	0,910	30	23,0	1,273
15	9,5	1,000	25	17,0	1,455
20	14,2	1,055	20	10,0	1,819
25	19,1	1,073	15	4,3	1,946
30	24,0	1,091			

Die Reibung ist somit die ganze Zeit gestiegen, sie ist zuletzt mehr als doppelt so gross wie im Anfang. Die Flächen wurden jetzt mit Wasser benetzt, wobei die Reibung auf ihren ursprünglichen Wert zurückging, und dann noch geölt.

## Mit Wasser benetzte Flächen. Geölte Flächen.

Vers. 45. $W = 606$ g. $l = (428 + r)$ mm.			$r = 4,8$ mm. $T = 1,35$ Sek. Vers. 46.		
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	4,6	0,982	10	4,8	0,946
15	9,5	1,000	15	9,7	0,965
20	13,5	1,000	20	14,7	0,965
25	19,5	1,000	25	19,7	0,965
30	24,5	1,000	30	24,7	0,965

Bei mit Wasser benetzten und bei geölten Berührungsflächen blieb somit die Reibung fast unabhängig von der Amplitude, d. h. von der Geschwindigkeit der Bewegung. Sie ist bei geölten Flächen etwas kleiner wie bei mit Wasser benetzten, wie auch alle folgenden Versuche zeigen werden.

## Eisen auf Glas.

Trockene Flächen. Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm.

Vers. 47. $W = 606$ g. $l = (428 + r)$ mm. $r = 4,8$ mm. $T = 1,35$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
5	1,2	0,691	20	16,05	0,718
10	6,15	0,699	25	21,0	0,728
15	11,1	0,709	30	26,0	0,728

Die Reibung nimmt mit wachsender Geschwindigkeit zu, wenn auch schwach. Die Flächen wurden dann mit Wasser benetzt und nachher geölt. Dabei wuchs die Reibung bedeutend, gegen was man annehmen möchte, wie die Versuche 48 und 49 zeigen.

## Mit Wasser benetzte Flächen. Geölte Flächen.

Vers. 48. $W = 606$ g. $l = (428 + r)$ mm.			$r = 4,8$ mm. $T = 1,35$ Sek. Vers. 49.		
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	4,0	1,091	5	0,5	0,819
15	9,0	1,091	10	5,4	0,837
20	14,0	1,091	15	10,4	0,837
25	19,0	1,091	20	15,4	0,837
30	24,0	1,091	25	20,4	0,837
			30	25,4	0,837

Ausser mit dem kleinsten Eisenzylinder  $r = 4,8$  mm wurden Versuche mit den beiden anderen  $r = 6,6$  mm und  $r = 14,9$  mm angestellt, die in den Tabellen 49—58 zusammengestellt sind.

### Eisen auf Eisen.

Trockene Flächen. Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm.

Vers. 50. $W = 593$ g. $l = (440 + r)$ mm. $r = 6,6$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	3	1,310	30	19,2	2,021
15	7,5	1,404	25	13,0	2,245
20	11,7	1,553	20	17,6	2,330
25	16,0	1,684	15	2,0	2,432
30	20,3	1,815			

Mit Wasser benetzte Flächen.

Geölte Flächen.

Vers. 51. $W = 593$ g. $l = (440 + r)$ mm.			$r = 6,6$ mm. $T = 1,4$ Sek. Vers. 52.		
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	3,1	1,292	10	3,4	1,235
15	8,0	1,310	15	8,4	1,235
20	13,0	1,310	20	13,4	1,235
25	18,0	1,310	25	18,4	1,235
30	23,0	1,310	30	23,4	1,235

### Eisen auf Glas.

Trockene Flächen. Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm.

Vers. 53. $W = 593$ g. $l = (440 + r)$ mm. $r = 6,6$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
5	0,1	0,917	20	14,9	0,955
10	5,0	0,936	25	19,85	0,964
15	9,95	0,945	30	24,8	0,973

## Mit Wasser benetzte Flächen. Geölte Flächen.

Vers. 54. $W = 593$ g. $l = (440 + r)$ mm.			$r = 6,6$ mm. $T = 1,4$ Sek. Vers. 55.		
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
10	2,0	1,497	10	4,2	1,085
15	7,0	1,497	15	9,1	1,104
20	12,0	1,497	20	14,0	1,123
25	17,0	1,497	25	19,0	1,123
30	22,0	1,497	30	24,0	1,123

## Eisen auf Glas.

Trockene Flächen. Kürzeres Messingpendel.  $L = (590 + r)$  mm.

Vers. 56. $W = 791$ g. $l = (324 + r)$ mm. $r = 14,9$ mm. $T = 1,4$ Sek.					
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
16	0,2	2,214	25	8,4	2,326
20	3,8	2,270	30	13,0	2,382

## Mit Wasser benetzte Flächen. Geölte Flächen.

Vers. 57. $W = 791$ g. $l = (324 + r)$ mm.			$r = 14,9$ mm. $T = 1,4$ Sek. Vers. 58.		
$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm	$a$ mm	$a'$ mm	$q$ mm
22	0,7	2,984	20	2,3	2,480
25	3,5	3,012	25	7,0	2,522
30	8,3	3,040	30	11,7	2,564

11. Aus diesen Versuchen berechnet man folgende Werte des Koefizienten der Zapfenreibung.

## Eisen-Eisen.

Vers.	42. Trockene	Flächen. $r = 4,8$ mm. $q = 0,910$ (min.)	$f' = 0,190$
» 45. Mit Wasser benetzte	»	4,8 » 0,996 (mittel)	0,208
» 46. Geölte	»	4,8 » 0,961 »	0,200
» 50. Trockene	»	6,6 » 1,310 (min.)	0,198
» 51. Mit Wasser benetzte	»	6,6 » 1,306 (mittel)	0,198
» 52. Geölte	»	6,6 » 1,235 »	0,187

**Eisen-Glas.**

Vers.	47. Trockene	Flächen.	$r = 4,8 \text{ mm.}$	$q = 0,710$ (mittel).	$f' = 0,148$
»	48. Mit Wasser benetzte	»	4,8	1,091	0,228
»	49. Geölte	»	4,8	0,833	0,174
»	53. Trockene	»	6,6	0,945	0,143
»	54. Mit Wasser benetzte	»	6,6	1,497	0,227
»	55. Geölte	»	6,6	1,112	0,168
»	56. Trockene	»	14,9	2,298	0,154
»	57. Mit Wasser benetzte	»	14,9	3,012	0,202
»	58. Geölte	»	14,9	2,522	0,169

12. Um diese Werte mit früheren Werten des Zapfenreibung zu vergleichen, berechne ich nach (19) aus dem Koeffizienten  $f'$  der Zapfenreibung im keilnutenförmigen Lager den Reibungskoeffizienten  $f$ , der für ein Walzenlager gelten sollte. Dann ergibt sich

$$\text{Stor-Rank} \left\{ \begin{array}{l} \text{Ebenholz-Eisen} \\ \text{Trockene Flächen} \dots \dots \dots f' = 0,122 - 0,156, f = 0,087 - 0,111. \end{array} \right.$$

$$\text{Morin} \left\{ \begin{array}{l} \text{Gusseisen-Pockenholz} \\ \text{Trockene o. leicht geschmierte Fl.} \dots \dots \dots f = 0,185. \end{array} \right.$$

$$\text{Musschembroek}^1) \left\{ \begin{array}{l} \text{Stahl-Pockenholz} \\ \text{Trockene Flächen} \dots \dots \dots f = 0,410 - 0,250. \end{array} \right.$$

$$\text{Stor-Rank} \left\{ \begin{array}{l} \text{Eisen-Eisen} \\ \text{Trockene Flächen} \dots \dots \dots f' = 0,194, \dots \dots f = 0,139. \\ \text{Mit Wasser benetzte Fl.} \dots \dots \dots f' = 0,203, \dots \dots f = 0,145. \\ \text{Geölte Flächen} \dots \dots \dots f' = 0,193, \dots \dots f = 0,139. \end{array} \right.$$

$$\text{Morin} \left\{ \begin{array}{l} \text{Gusseisen-Gusseisen} \\ \text{Geschmierte u. wasserbenetzte Fl.} \dots \dots \dots f = 0,137. \\ \text{Geölte Flächen} \dots \dots \dots f = 0,079. \end{array} \right.$$

$$\text{Musschembroek}^1) \left\{ \begin{array}{l} \text{Stahl-Messing} \\ \text{Trockene Flächen} \dots \dots \dots f = 0,167 - 0,143. \end{array} \right.$$

Meine Versuche geben somit annähernd gleiche Resultate wie diejenigen von Morin und Musschembroek, besonders für Metall-Metall, was um so bemerkenswerter ist, als sie nach durchaus verschiedenen Methoden gewonnen sind. Der Unterschied für Holz-Metall mag in erster Linie daher röhren, dass bei meinen Versuchen der Zapfen aus Holz und die Unterlage aus Metall war, bei Morins und Musschembroeks Versuchen umgekehrt.

---

Die Arbeit ist in den Jahren 1917 und 1918 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> Gehlers phys. Wörterbuch, Bd. 7, p. 1372.

---

## Bestimmung von Restitutionskoeffizienten

von

E. ENWALD.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 33).

(Leitung: Prof. Dr. Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Die Formeln für den unvollkommen elastischen Stoss enthalten den sog. Stosselastizitätskoeffizienten, nach Thomson und Tait besser Restitutionskoeffizienten genannt, welcher das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitsänderungen während der zweiten oder Ausdehnungs-(Restitutions-) periode und der ersten oder Zusammendrückungsperiode des Stesses angibt. Derselbe werde mit  $\epsilon$  bezeichnet.

Sind beim zentralen Stoss die Massen der beiden Körper  $m_1$  und  $m_2$ , ihre nach derselben Richtung gezählten Geschwindigkeiten vor dem Stosse  $c_1$  und  $c_2$ , nach dem Stosse  $v_1$  und  $v_2$ , gelten bekanntlich die Formeln

$$(1) \quad v_1 = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2 + \epsilon m_2 (c_2 - c_1)}{m_1 + m_2},$$

$$v_2 = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2 + \epsilon m_1 (c_1 - c_2)}{m_1 + m_2}.$$

Grenzfälle sind vollkommen unelastische Körper, mit  $\epsilon=0$ , und vollkommen elastische Körper, mit  $\epsilon=1$ . Fällt ein Körper, z. B. eine Kugel aus einer Höhe  $h$  gegen eine feste horizontale Unterlage und wird zu  
*Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math. I. 3.*

einer Höhe  $h_1$  zurückgeworfen, kann der Restitutionskoeffizient aus der aus (1) sich ergebenden Formel

$$(2) \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{h_1}{h}}$$

berechnet werden.

Gedanken über den Stoss kommen vor bei dem Zeitgenossen Galilei eis Marcus Marci. Galilei versuchte in sinnreicher Weise die »Kraft des Stosses« experimentell zu bestimmen. Die Ehre der Entdeckung der Stossgesetze teilen mit einander Wallis, Wren und Huygens, welche ihre Arbeiten über den Stoss bez. am 26 November 1668, 17 Dezember 1668 und 4 Januar 1669 an die Royal Society in London einreichten. Wallis untersuchte anfänglich nur den Stoss umelastischer, später aber auch elastischer Körper, mit denen die Arbeiten von Wren und Huygens sich dagegen befassten. Wallis fand als wesentlich bestimmend für den Stoss das Produkt (Moment)  $mv$  von Masse und Geschwindigkeit, das wir jetzt Bewegungsgrösse oder einfacher Impuls nennen<sup>1)</sup>. Newton beschreibt in seinen »Philosophiae naturalis principia mathematica« Versuche, um die Stossgesetze von Wallis, Wren und Huygens sowie sein Gesetz über die Gleichheit von »Actio« und »Reactio« zu verifizieren. Er benutzte dabei Pendelversuche, wie es schon Wren gethan, führte aber eine Korrektion für den Luftwiderstand ein, dessen Gesetz er ja übrigens selbst gefunden hatte. Die stossenden Körper waren an Fäden von 10 Fuss Länge aufgehängt und die Wirkung des Stosses wurde in »Bewegungseinheiten« gemessen. Newton fand für den Restitutionskoeffizienten bei Bällen aus zusammengepresster Baumwolle und aus Stahl den Wert  $\varepsilon = \frac{5}{9}$ , für Kork einen etwas kleineren Wert und für Glas ung.  $\frac{15}{16}$ .

Meineswissens ist das Thema des Restitutionskoeffizienten sehr vernachlässigt worden, und genauere Messungen sind überhaupt nicht angestellt.

Die vorliegende Arbeit umfasst die Bestimmung des Restitutionskoeffizienten von zehn verschiedenen Substanzen: Elfenbein, gehärtetem Stahl, Ebenholz, Buxbaum, Weissbuche, Ahorn-, Eichen-, Birken-, Fichten- und Tannenholz. Die Versuche wurden ausgeführt mit Kugeln von etwa 2 cm Durchmesser, beim Stahl jedoch von den drei Durch-

<sup>1)</sup> Siehe über den Stoss auch: E. Mach, Die Mechanik in ihrer Entwicklung.

messern 15.0 mm, 19.8 mm und 23.8 mm, die gegen eine Platte aus Elfenbein oder aus gehärtetem Stahl stiessen, und zwar nach zwei Methoden: direkte Fallversuche und Pendelversuche. Jede angeführte Zahl ist Mittel aus zehn Beobachtungen. Zu den Versuchen diente ein besonders gebauter Apparat, und zwar mit einigen Modifikationen bei beiden Methoden. Fig. 1 zeigt den Apparat, wie er bei den Fallversuchen angeordnet war.

Aus einer massiven, aus Eisen gegossenen Unterlage erhebt sich eine vertikale, zylindrische Eisenstange, längs welcher ein Messingrohr *a* verschoben und festgeschraubt werden kann. Das Rohr *a* trägt eine horizontale Platte *b* aus Messing, welche ein kreisförmiges Loch hat und auf welcher ein *U*-förmig gebogenes Messingblech angebracht ist,

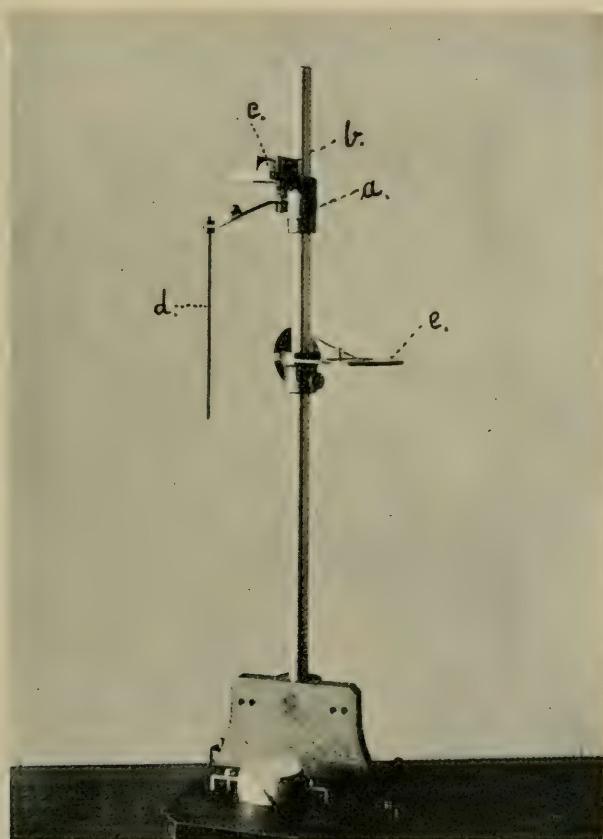


Fig. 1.

zwischen dessen Schenkeln die Kugel *c*, die fallen soll, festgeklemmt ist. Die Kugel wird dabei so eingestellt, dass sie eine unter dem kreisförmigen Loch gehaltene Glasplatte grade berührt. Zwischen den beiden Schenkeln des *U*-förmigen Gabelbleches befindet sich ein kleines um eine vertikale Achse drehbares Metallstück. Die Drehung wird bewirkt mit Hülfe des Hebelarmes *d*, die Schenkel entfernen sich dabei etwas von einander und die Kugel fällt. Auf dem vertikalen Eisenstäbe befindet sich noch eine zweite verschiebbare und fest zu schraubende Hülse, welche eine horizontale Membran *e* trägt, die um den vertikalen Eisenstab drehbar ist. Die Drehung wird durch den Hebelarm *d* derart bewirkt, dass die Kugel nicht zu fallen verhindert ist, aber nach dem Zurückprallen von der Platte auf der Unterlage, in diesem Falle eine



Fig. 2.

Elfenbeinsplatte, bei der Aufwärtsbewegung die Membran *e* treffen muss. Die Membran wird so eingestellt, dass sie möglichst genau von der Kugel in ihrer höchsten Lage eben berührt wird. Man misst bei den Versuchen die Abstände von der Elfenbeinsplatte zur unteren Kante der kreisförmigen Öffnung und zur Membran *e*. Jener Abstand ist die Fallhöhe *h*, dieser vermindert um den Durchmesser der Kugel die Steighöhe *h*<sub>1</sub>.

Fig. 2 zeigt denselben Apparat als umgeändert für die Pendelversuche. An der massiven Unterlage, welche die vertikale Stange mit Aufhängevorrichtung für das Pendel trägt, ist ausserdem ein rechtwinklig gebogenes Eisenstück *m* angeschraubt, das oben eine starke Hülse trägt, in welcher die röhrenförmige Stange *l* verschoben werden kann. Die Hülse



Fig. 3.

kann um eine horizontale Achse gedreht und festgeklemmt werden, ferner die Stange  $l$  in der Hülse mit der Schraube  $p$  festgeklemmt werden. Längs der Stange  $l$  ist eine Membran verschiebbar und um die Stange drehbar. Die Stange  $l$  trägt noch eine kleine Hülse  $s$  mit einer Stange  $n$ , woran eine Gabel  $t$  befestigt ist, welche die Pendelkugel bei gespanntem Pendelfaden hält. Durch Drehen an dem kurzen Hebelarme  $r$  wird

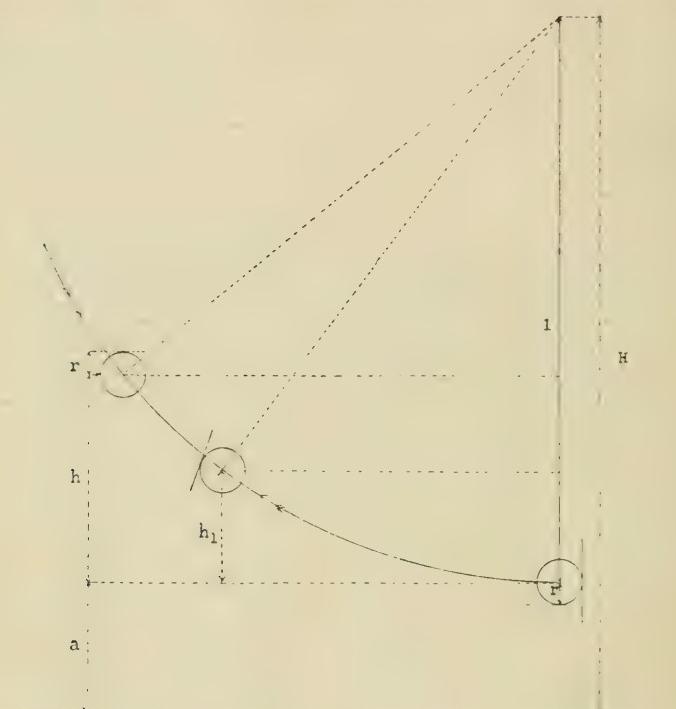


Fig. 4.

die Kugel zum Fallen gebracht. Kurz nachher wird die mit Russ bedeckte Membran in den Rückweg der Kugel gedreht und so eingestellt, dass nur eine unbedeutende Berührung mit der Kugel entsteht. Die Kugel fällt gegen eine am Stativ in vertikaler Lage festgeschraubte gehärtete Stahlplatte, von welcher sie zurückgeworfen wird. Die Fig. 3 zeigt die Pendeleinrichtung in der Lage, wo die Kugel die Stahlplatte berührt; die Gabel  $t$  ist hier deutlicher wie in Fig. 2 zu sehen. Schliesslich zeigt die Figur 4 schematisch die zu messenden Höhenunterschiede  $h$  und  $h_1$ , welche zum Zwecke der Bestimmung des Restitutionskoeffizienten  $\varepsilon$  auch beim

Pendelversuch in die Formel (2) einzusetzen sind. Direkt misst man bei jedem Versuche  $h_1 + a = K$  und für jede Beobachtungsreihe  $h + a + r = H - l + r$ .

Die Resultate sämmtlicher Messungen sind in den Tabellen I und II zusammengestellt.

Tab. I. *Direkte Fallmethode. Stossplatte aus Elfenbein.*

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Elfenbein.	45 cm	34,095 cm	0,8704
	50 „	38,788 „	0,8808
Radius =	55 „	42,431 „	0,8783
11,5 mm	60 „	45,255 „	0,8685
	65 „	48,991 „	0,8682

Mittel:  $\varepsilon = 0,8732 \pm 0,0032$

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Ebenholz.	35 cm	21,993 cm	0,7927
Radius =	37 „	23,089 „	0,7900
	10,5 mm	40 „	24,741 „
			0,7865

Mittel:  $\varepsilon = 0,7897 \pm 0,0012$

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kleinste Stahlkugel.	50 cm	42,132 cm	0,9179
Radius =	55 „	45,803 „	0,9126
7,5 mm	60 „	49,497 „	0,9083

Mittel:  $\varepsilon = 0,9129 \pm 0,0019$

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Buxbaum.	35 cm	18,072 cm	0,7186
Radius =	37 „	19,073 „	0,7180
10,35 mm	40 „	20,495 „	0,7158

Mittel:  $\varepsilon = 0,7175 \pm 0,0006$

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Mittlere Stahlkugel.	31 cm	22,462 cm	0,8512
Radius =	35 „	26,767 „	0,8745
9,9 mm			

Mittel:  $\varepsilon = 0,8629 \pm 0,0078$

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Weissbuche.	35 cm	19,894 cm	0,7539
Radius =	37 „	21,216 „	0,7573
10,4 mm	40 „	23,013 „	0,7585

Mittel:  $\varepsilon = 0,7566 \pm 0,0009$

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Ahorn.	35 cm	21,390 cm	0,7818
Radius =	40 „	23,773 „	0,7709
10,7 mm	45 „	26,564 „	0,7683

Mittel:  $\varepsilon = 0,7737 \pm 0,0028$

Tab. II. Pendelversuche. Stossplatte aus Stahl.

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Elfenbein.	14,28 cm	11,310 cm	0,8900
Radius = 11,5 mm	17,59 "	13,881 "	0,8883
	21,88 "	16,768 "	0,8754
Mittel: $\varepsilon = 0,8846 \pm 0,0031$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Weissbuche.	13,10 cm	8,325 cm	0,7972
Radius = 10,4 mm	17,15 "	10,725 "	0,7908
	17,65 "	11,275 "	0,7993
Mittel: $\varepsilon = 0,7958 \pm 0,0017$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kleinste Stahlkugel.	12,80 cm	11,000 cm	0,9270
Radius = 7,5 mm	17,0 "	14,650 "	0,9283
	20,80 "	17,710 "	0,9238
Mittel: $\varepsilon = 0,9264 \pm 0,0012$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Ahorn.	13,64 cm	8,750 cm	0,8009
Radius = 10,7 mm	18,34 "	11,173 "	0,7805
	21,79 "	13,800 "	0,7958
Mittel: $\varepsilon = 0,7924 \pm 0,0041$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Mittlere Stahlkugel.	12,55 cm	10,300 cm	0,9059
Radius = 9,9 mm	16,95 "	13,725 "	0,8999
	20,05 "	16,410 "	0,9047
Mittel: $\varepsilon = 0,9035 \pm 0,0012$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Eiche.	15,10 cm	8,583 cm	0,7539
	17,10 "	9,921 "	0,7617
	20,15 "	12,212 "	0,7785
Mittel: $\varepsilon = 0,7647 \pm 0,0048$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Grösste Stahlkugel.	13,20 cm	10,005 cm	0,8706
Radius = 11,9 mm	17,25 "	13,170 "	0,8738
	21,25 "	16,114 "	0,8708
Mittel: $\varepsilon = 0,8717 \pm 0,0007$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Birke.	12,86 cm	8,119 cm	0,7946
	14,66 "	9,268 "	0,7951
	16,06 "	9,624 "	0,7741
	18,96 "	11,509 "	0,7791
Mittel: $\varepsilon = 0,7857 \pm 0,0036$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Ebenholz.	14,48 cm	9,782 cm	0,8219
Radius =	17,38 "	12,014 "	0,8314
10,5 mm	20,88 "	14,229 "	0,8255
Mittel: $\varepsilon = 0,8263 \pm 0,0018$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Fichte.	12,24 cm	6,666 cm	0,7380
	16,69 "	8,603 "	0,7180
	19,79 "	10,186 "	0,7174
Mittel: $\varepsilon = 0,7245 \pm 0,0045$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Buxbaum.	17,31 cm	9,841 cm	0,7540
Radius =	21,41 "	11,835 "	0,7435
10,35 mm	24,76 "	13,550 "	0,7398
Mittel: $\varepsilon = 0,7458 \pm 0,0028$			

	Höhe $h$	Höhe $h_1$	Koeff. $\varepsilon$
Kugel aus Tanne.	16,36 cm	7,848 cm	0,6926
	19,46 "	9,110 "	0,6842
	22,31 "	9,885 "	0,6656
Mittel: $\varepsilon = 0,6808 \pm 0,0053$			

### Zusammenstellung.

Tab. III. Direkte Fallmethode. Stossplatte aus Elfenbein.

Kugel aus	Elfenbein	S t a h l		Ebenholz	Buxbaum	Weiss- buche	Ahorn
		kleinste	mittlere				
Restitutions- koeff. $\varepsilon$	0,8732	0,9129	0,8629	0,7897	0,7175	0,7566	0,7737

Tab. IV. Pendelversuche. Stossplatte aus Stahl.

Kugel aus	Elfen- bein	S t a h l		Eben- holz	Bux- baum	Weiss- buche	Ahorn	Eiche	Birke	Fichte	Tanne
		kleinste	mittlere								
Restitu- tions- koeff. $\varepsilon$	0,8846	0,9264	0,9035	0,8717	0,8263	0,7458	0,7958	0,7924	0,7647	0,7857	0,7245
											0,6808

Wie ersichtlich ist der Restitutionskoeffizient keine vollkommen konstante Grösse, sondern etwas abhängig von der Grösse der stossenden Kugel, in der Weise dass er mit wachsendem Kugelradius abnimmt,

vielleicht auch von der Fallhöhe oder, wie man sagen könnte, von der Kraft des Stosses. Es wäre somit nützlich, die Sache weiter zu treiben, besonders auch Kugel und Stossplatte aus demselben Material zu wählen und die Abhängigkeit von der Grösse des stossenden Körpers näher zu verfolgen, ferner umfassendere Versuche mit systematisch veränderter Fallhöhe auszuführen.

---

---

Die Arbeit ist im Jahre 1916 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.

---

---

# Bestimmung der Kapillaritätskonstanten verschiedener Alkohole und ihrer Gemische mit Wasser

von

ELISA LAAMANEN.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 34).

(Leitung: Prof. Dr. Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Wie in CHWOLSONS Lehrbuch der Physik, Bd I, Abschn. V, Kap. V, auf welches hier verwiesen sei, unterscheiden wir zwischen der Oberflächenspannung  $\alpha$ , die man in mg/mm rechnet, und der Kapillaritätskonstanten  $a^2 = 2\alpha/\delta$  (wo  $\delta$  die Dichte der Flüssigkeit ist), als deren Einheit  $\text{mm}^2$  genommen wird. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung und der Kapillaritätskonstanten gibt es bekanntlich mehrere Methoden, welche ziemlich vollständig in CHWOLSONS Lehrbuch beschrieben sind. Besonders seien unter ihnen hier erwähnt: 1) Die Methode zur Bestimmung von  $\alpha$  mit Hilfe einer rechteckigen Flüssigkeitslamelle, welche eine bewegliche Seite hat, die belastet wird. Weil man nur mit wenigen Flüssigkeiten (Seifen- und Glycerin-lösungen) solche Lamellen bilden kann, hat die Methode eine beschränkte Verwendung. 2) Methode der Tropfenwägung, zur Bestimmung von  $\alpha$ , 3) Methode der Kapillarröhren, zur Bestimmung von  $a^2$ . 4) Eine Methode mit kommunizierenden Röhren, von der Form in Fig. 1, zur Bestimmung von  $\alpha$ . Wenn die Flüssigkeit in der weiteren Röhre bei  $b$  steht, ist die Flüssigkeitsoberfläche bei  $a$  konkav. Füllt man dann Flüssigkeit nach bis zu einer

grössten Höhe  $h = bc$ , so erhält man eine konvexe Fläche bei  $a$  und hat dann

$$\alpha = \frac{rh}{2},$$

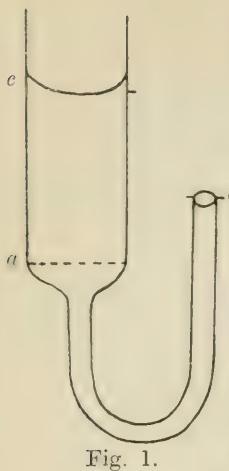


Fig. 1.

wo  $r$  den Radius der engeren Röhre bezeichnet.

Es wurden ausgedehnte Vorversuche nach diesen vier Methoden ausgeführt, deren Beschreibung jedoch hier unterbleiben mag. Als die beste zeigte sich dabei die Methode mit Steighöhen in Kapillarröhren; sie wurde auch bei den definitiven Versuchen benutzt. Es gab drei solche Röhren, für deren Radien durch Wägung mit Quecksilber die Werte

$$r_I = 0.284 \text{ mm}, \quad r_{II} = 0.419 \text{ mm}, \quad r_{III} = 0.522 \text{ mm}$$

gefunden wurden.

Zuerst mögen hier einige von anderen Verfassern erhaltene Werte der Kapillaritätskonstanten  $\alpha^2$  erwähnt werden.

Tab. I. *Kapillaritätskonstante  $\alpha^2$  des Wassers.*

Beobachter	Benutzte Methode	$\alpha^2$ (mm <sup>2</sup> )
Proctor Hall 1893 . . . . .	Gespannte Lamelle . . . . .	15,073
Quincke 1870 . . . . .	Steighöhe . . . . .	14,43
» 1877 . . . . .	» . . . . .	14,72
» 1894 . . . . .	» . . . . .	15,013
Volkmann 1882 . . . . .	» . . . . .	14,94
» 1894 . . . . .	» . . . . .	14,841
» 1895 . . . . .	» . . . . .	14,90
» 1898 . . . . .	» . . . . .	14,92
Ramsay u. Shields 1893	» . . . . .	14,437
Magie 1885 . . . . .	» . . . . .	14,488
Cantor 1892 . . . . .	Druck in Blasen . . . . .	15,331
Forch 1905 . . . . .	» » » . . . . .	15,575
Quincke 1870 . . . . .	Aus Luftblasen . . . . .	15,05
Sieg 1887 . . . . .	» . . . . .	14,29

Tab. II. Kapillaritätskonstante  $a^2$  von Alkohol und Äther.

Beobachter	Flüssigkeit	Temp.	$a^2$ (mm <sup>2</sup> )
Schiff . . . . .	Methylalkohol . . . . .	0°	6,12
Ramsay u. Shields .	» . . . . .	20°	5,94
Cantor 1892 . . . . .	Amylalkohol . . . . .	21°	5,88
Mendelejeff . . . . .	» . . . . .	18—24°	5,86
Quineke . . . . .	Ethylalkohol . . . . .	17°	5,84
Schiff . . . . .	» . . . . .	15°	5,71
Brunner . . . . .	Ethyläther . . . . .	15°	5,12
Timberg . . . . .	» . . . . .	13°	4,75

Die Kapillaritätskonstante sowohl des Wassers wie der Alkohole und Äther nimmt mit wachsender Temperatur ab. So z. B. fanden für Wasser:

$$\text{SANDHAUS: } a^2 = 15.373 - 0.02983 t,$$

$$\text{BRUNNER: } a^2 = 15.332 - 0.02864 t,$$

$$\text{WOLF: } a^2 = 15.592 - 0.02934 t,$$

und für Äther

$$\text{BRUNNER: } a^2 = 5.35 (1 - 0.00525 t).$$

Aus den eigenen Resultaten seien zuerst diejenigen erwähnt, welche sich auf Wasser beziehen, und zwar auf destilliertes Wasser, auf Wasserleitungswasser und auf Meerwasser. Jede Zahl ist ein Mittel aus zehn Bestimmungen. Man hat nach POISSON  $a^2 = r(h + \frac{1}{3}r)$ .

Tab. III. Kapillaritätskonstante des Wassers.

Röhre		Destill. Wasser		Wasserleitungswasser		Meerwasser	
N:o	Durchmesser $2r$ mm	Steighöhe $h$ mm	$a^2$ mm <sup>2</sup>	Steighöhe $h$ mm	$a^2$ mm <sup>2</sup>	Steighöhe $h$ mm	$a^2$ mm <sup>2</sup>
I	0,568	51,14	14,55	51,33	14,61	48,93	13,92
II	0,838	36,45	15,33	35,31	14,85	33,83	14,23
III	1,044	28,16	14,79	27,70	14,65	26,54	13,94
Mittel:	—	—	14,89	—	14,70	—	14,03

Die Kapillaritätskonstanten des destillierten Wassers und des Wasserleitungswassers unterscheiden sich somit wenig von einander. Etwas kleiner ist dagegen die Konstante des Meerwassers. Um je reiner das Wasser ist, um so grösser ist die Kapillaritätskonstante. Dasselbe zeigen in der Hauptsache die Gemische mit verschiedenen Alkoholen.

Für Methylalkohol und Gemischen aus Methylalkohol und destilliertem Wasser, deren Gewichtprozente Alkohol angeführt werden, ergaben sich die Resultate in der Tabelle IV.

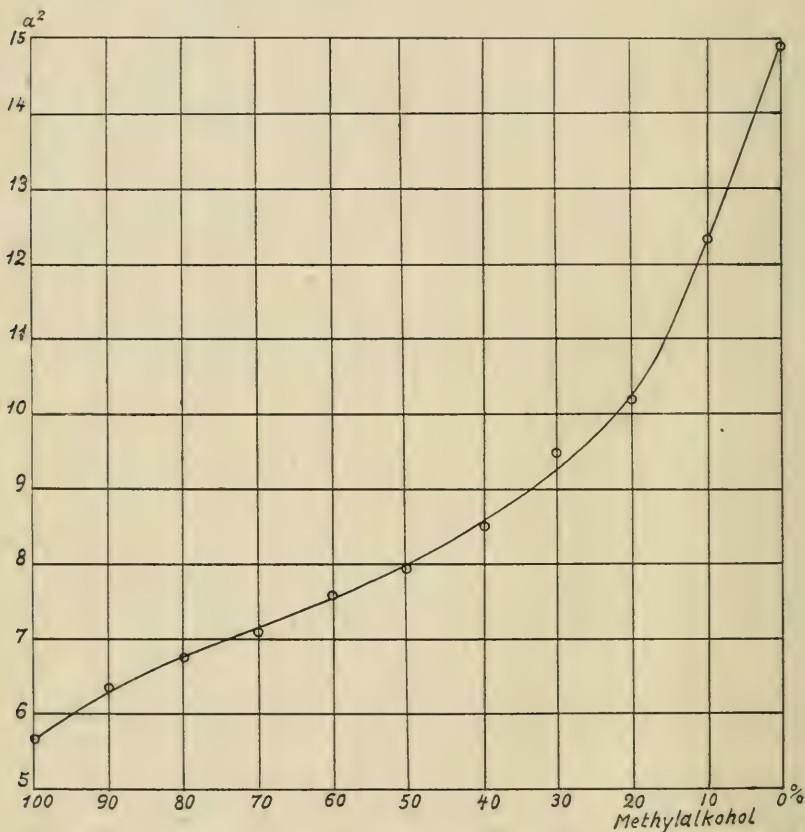


Fig. 2.

Mit Propylalkohol und Gemischen aus Propylalkohol und Wasser waren die Resultate die in der Tabelle V angeführten.

Tab. IV. Kapillaritätskonstante von Gemischen aus Methylalkohol und Wasser.

%	I. $2r = 0,568 \text{ mm}$		II. $2r = 0,838 \text{ mm}$		III. $2r = 1,044 \text{ mm}$		Mittel
	Steighöhe $h \text{ mm}$	$a^2 \text{ mm}^2$	Steighöhe $h \text{ mm}$	$a^2 \text{ mm}^2$	Steighöhe $h \text{ mm}$	$a^2 \text{ mm}^2$	$a^2 \text{ mm}^2$
100	20,04	5,72	13,74	5,80	10,44	5,54	5,68
90	21,73	6,20	15,37	6,49	11,86	6,28	6,32
80	23,42	6,68	16,07	6,79	12,76	6,75	6,74
70	24,44	6,97	16,91	7,14	13,56	7,17	7,09
60	25,91	7,38	18,64	7,87	14,24	7,52	7,59
50	27,59	7,86	18,83	7,95	15,05	7,95	7,92
40	29,23	8,33	20,30	8,56	16,31	8,60	8,50
30	32,59	9,28	22,32	9,41	18,58	9,79	9,49
20	33,90	9,65	24,06	10,14	20,54	10,81	10,20
10	41,74	11,88	29,77	12,53	23,88	12,54	12,32

Die Werte dieser Kapillaritätskonstanten  $a^2$  sind graphisch dargestellt in der Fig. 2, mit dem Prozentgehalt an Methylalkohol als Abszisse.

Tab. V. Kapillaritätskonstante von Gemischen aus Propylalkohol und Wasser.

%	I. $2r = 0,568 \text{ mm}$		II. $2r = 0,838 \text{ mm}$		III. $2r = 1,044 \text{ mm}$		Mittel
	Steighöhe $h \text{ mm}$	$a^2 \text{ mm}^2$	Steighöhe $h \text{ mm}$	$a^2 \text{ mm}^2$	Steighöhe $h \text{ mm}$	$a^2 \text{ mm}^2$	$a^2 \text{ mm}^2$
100	20,90	5,96	14,46	6,10	11,56	6,13	6,06
90	21,97	6,26	18,24	7,70	11,62	6,15	6,70
80	21,04	6,00	14,93	6,31	11,37	6,02	6,11
70	20,91	5,96	14,24	6,03	11,33	6,00	6,00
60	20,61	5,88	14,05	5,95	11,09	5,88	5,90
50	20,20	5,76	13,74	5,81	10,97	5,82	5,80
40	19,75	5,63	13,43	5,69	10,74	5,70	5,67
30	19,38	5,53	13,22	5,60	10,58	5,61	5,58
20	20,38	5,81	13,92	5,89	11,04	5,85	5,85
10	24,01	6,84	18,07	7,63	13,85	7,32	7,26
5	29,85	8,50	21,54	9,08	17,14	9,04	8,87
2	35,79	10,19	25,86	10,89	20,04	10,55	10,54

Die Resultate mit Propylalkohol, welche in der Fig. 3 graphisch dargestellt sind, sind somit wesentlich verschieden von denjenigen mit Methylalkohol. Mit abnehmendem Gehalt an Alkohol, von 100% beginnend, wächst die Kapillaritätskonstante zuerst schwach bis zu einem Maximum bei ungefähr 90% Alkohol, nimmt dann allmählig ab und fängt nach einem erreichten Minimum erst bei schwachen Alkoholgemischen (etwa 20%) kurz nachher an rasch zu steigen.

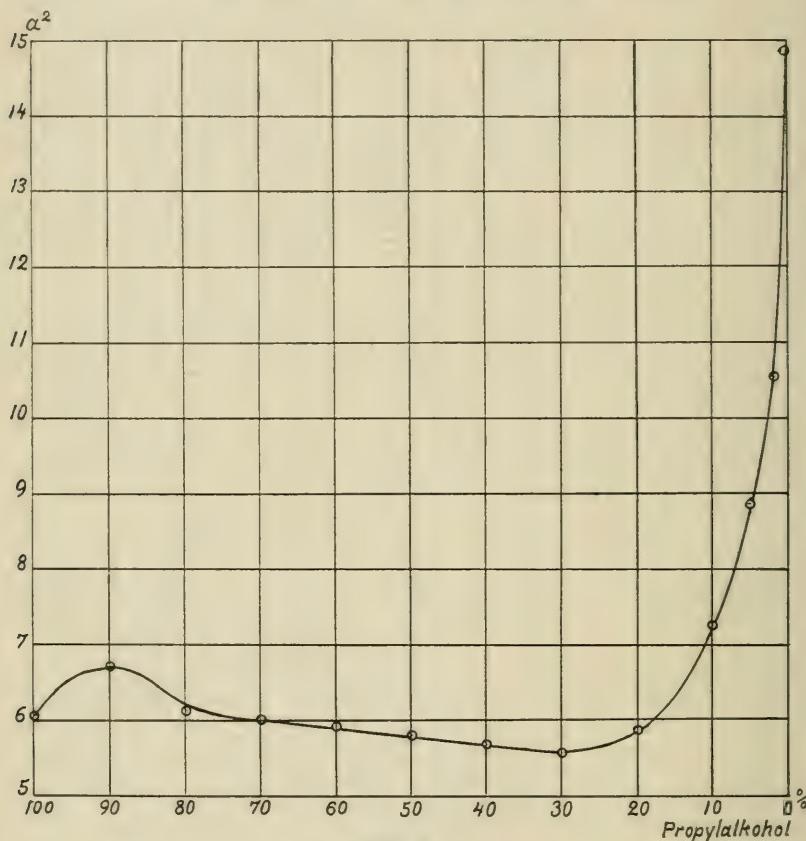


Fig. 3.

Schliesslich gab Amylalkohol, der sich nicht mit Wasser mischt, folgende Werte:

Röhre	Durchmesser $2r$ mm	Steighöhe $h$ mm	$a^2$ mm <sup>2</sup>
I	0,568	20,76	5,92
II	0,838	14,42	6,09
III	1,044	11,40	6,04
Mittel:	—	—	6,02

Alle Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur, etwa 18° C.

---



---

Die Arbeit wurde im Herbst 1918 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.



# Bestimmung der inneren Reibung von Natrium- und Kaliumsulphatlösungen

von

GRETA TIGERSTEDT.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. № 35).

(Leitung: Prof. Dr. Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Es wurde die innere Reibung von Natriumsulphatlösungen mit den Konzentrationen  $1/_{10}n$ ,  $2/_{10}n$ ,  $1/_{2}n$ ,  $8/_{10}n$ ,  $1/_{1}n$  und  $3/_{2}n$  und von Kaliumsulphatlösungen mit den Konzentrationen  $1/_{10}n$ ,  $2/_{10}n$ ,  $1/_{2}n$ ,  $8/_{10}n$  und  $1/_{1}n$  gemessen und zwar bei den Temperaturen  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $40^{\circ}$  und  $50^{\circ}\text{C}$ . Die Lösungen von den Konzentrationen  $1/_{1}n$  und  $3/_{2}n$  wurden erhalten durch Auflösen von gewogenen Mengen der von der Firma MERCK bezogenen reinen Salze in entsprechenden Wassermengen, wobei das Natriumsalz jedoch zuerst von seinem Krystallwasser befreit wurde, die schwächeren Lösungen wurden dann durch Verdünnung bereitet.

Bei den Versuchen wurden von der Firma FRITZ KOEHLER in Leipzig bezogene verbesserte OSTWALD'sche *U*-förmige Ausflussrohre benutzt, wie sie in der Fig. 152 in OSTWALD-LUTHER, Physiko-Chemische Messungen, dritte Aufl. 1910, abgebildet sind. Vor den Versuchen mit den Lösungen eines Salzes wurde das Rohr mehrmals mit destilliertem Wasser gereinigt und zwischen zwei Versuchen mit verschiedenen starken Lösungen jedesmal einige Male mit der später verwandten Lösung gewaschen. Die Röhren standen bei den Versuchen in einem Thermo- staten, dessen Temperatur auf Zehntel Grade abgelesen werden konnte, und zwar immer 10 Minuten, bevor eine Messung vorgenommen wurde.

Der Unterschied zwischen den Temperaturen im Ausflussrohr und im Thermostat konnte höchstens einen Zehntel Grad betragen. Mit Hilfe eines Sekundometers, das Zehntel Sekunde gab, beobachtete man die Zeit  $t$ , in der der Flüssigkeitsspiegel sich von einer oberen zu einer unteren Marke senkte, während eine bestimmte Flüssigkeitsmenge ausfloss. Für jede Lösung und jede Temperatur wurden zehn Zeitmessungen ausgeführt, welche sich nur durch wenige Zehntel Sekunden von einander unterschieden. Weil es sich nur um relative Messungen handelte, wurden entsprechende Messungen von Ausflusszeiten mit destilliertem Wasser ausgeführt.

Die Dichten  $s$  der verschiedenen Lösungen wurden bei den verschiedenen benutzten Temperaturen nach der Pyknometermethode bestimmt. Es ist

$$(1) \quad s = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda,$$

worin  $m$  das Gewicht der Flüssigkeit in Luft,  $w$  das Gewicht des Wassers in Luft,  $Q$  die Dichte des benutzten Wassers und  $\lambda$  ( $= 0.0012$ ) die Dichte der Luft bei der Wägung bezeichnen.

Zur Berechnung des Koeffizienten  $\eta$  der relativen inneren Reibung der Lösung in Bezug auf Wasser dient die von ARRHENIUS, REYHER und ÖHOLM benutzte Formel

$$(2) \quad \eta = \frac{st}{ST},$$

worin  $s$  und  $t$  Dichte und Ausflusszeit der untersuchten Flüssigkeit,  $S$  und  $T$  dieselben Größen für Wasser von derselben Temperatur und in demselben Rohr sind. Da die absoluten Reibungskoeffizienten des Wassers genau bekannt ist, erhält man den absoluten Reibungskoeffizienten  $\mu$  der Flüssigkeit durch Multiplikation des relativen Koeffizienten mit dem absoluten Koeffizienten des Wassers, für welchen folgende Werte dem Lehrbuch der Physik von CIWOLSON entlehnt wurden.

#### *Absoluter Reibungskoeffizient $\mu$ des Wassers.*

Temp.	10°	20°	30°	40°	50°
$\mu$	0,0133	0,0102	0,0081	0,0066	0,0057

Die Resultate der Messungen von Dichten, Ausflusszeiten und Reibungskoeffizienten waren folgende:

Tab. I. *Messungsresultate bei der Temperatur 10° C.*

Lösung	Dichte $s$	Ausflusszeit $t$ Sek.	Relativer Reibungskoeff. $z$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
$H_2O$	0,9997	83,04	—	0,0133
$Na_2SO_4 \frac{1}{10} n$	1,0061	83,96	1,0177	0,0135
» $\frac{2}{10} n$	1,0126	84,87	1,0357	0,0138
» $\frac{1}{2} n$	1,0319	88,04	1,0948	0,0146
» $\frac{8}{10} n$	1,0502	91,92	1,1634	0,0155
» $\frac{1}{1} n$	1,0625	95,34	1,2208	0,0162
$K_2SO_4 \frac{1}{10} n$	1,0067	83,30	1,0106	0,0134
» $\frac{2}{10} n$	1,0137	83,61	1,0214	0,0136
» $\frac{1}{2} n$	1,0342	83,84	1,0449	0,0139
» $\frac{8}{10} n$	1,0548	84,26	1,0711	0,0142
» $\frac{1}{1} n$	1,0678	84,64	1,0592	0,0145

Tab. II. *Messungsresultate bei der Temperatur 20° C.*

Lösung	Dichte $s$	Ausflusszeit $t$ Sek.	Relativer Reibungskoeff. $z$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
$H_2O$	0,9982	62,93	—	0,0102
$Na_2SO_4 \frac{1}{10} n$	1,0046	64,02	1,0237	0,0104
» $\frac{2}{10} n$	1,0111	65,26	1,0503	0,0107
» $\frac{1}{2} n$	1,0299	67,90	1,1112	0,0113
» $\frac{8}{10} n$	1,0480	70,74	1,1800	0,0120
» $\frac{1}{1} n$	1,0598	72,86	1,2291	0,0125
» $\frac{3}{2} n$	1,0889	79,33	1,3751	0,0140
$K_2SO_4 \frac{1}{10} n$	1,0052	63,50	1,0143	0,0103
» $\frac{2}{10} n$	1,0121	63,88	1,0291	0,0104
» $\frac{1}{2} n$	1,0324	64,66	1,0608	0,0108
» $\frac{8}{10} n$	1,0526	65,70	1,1008	0,0113
» $\frac{1}{1} n$	1,0654	66,00	1,1193	0,0114

Tab. III. Messungsresultate bei der Temperatur 30° C.

Lösung	Dichte $s$	Ausflusszeit $t$ Sek.	Relativer Reibungskoeff. $\alpha$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
$H_2O$	0,9957	50,97	—	0,0081
$Na_2SO_4 \frac{1}{10}n$	1,0029	51,81	1,0231	0,0083
» $\frac{2}{10}n$	1,0085	52,39	1,0410	0,0084
» $\frac{1}{2}n$	1,0270	54,54	1,1034	0,0089
» $\frac{8}{10}n$	1,0448	56,85	1,1704	0,0095
» $\frac{1}{1}n$	1,0568	58,67	1,2213	0,0099
» $\frac{3}{2}n$	1,0852	63,94	1,3672	0,0111
$K_2SO_4 \frac{1}{10}n$	1,0027	51,06	1,0088	0,0082
» $\frac{2}{10}n$	1,0095	51,30	1,0204	0,0083
» $\frac{1}{2}n$	1,0295	52,06	1,0560	0,0086
» $\frac{8}{10}n$	1,0494	52,89	1,0936	0,0089
» $\frac{1}{1}n$	1,0623	53,57	1,1213	0,0091

Tab. IV. Messungsresultate bei der Temperatur 40° C.

Lösung	Dichte $s$	Ausflusszeit $t$ Sek.	Relativer Reibungskoeff. $\alpha$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
$H_2O$	0,9929	41,85	—	0,0066
$Na_2SO_4 \frac{1}{10}n$	0,9987	42,45	1,0210	0,0067
» $\frac{2}{10}n$	1,0049	42,94	1,0391	0,0069
» $\frac{1}{2}n$	1,0232	44,89	1,1061	0,0073
» $\frac{8}{10}n$	1,0407	47,12	1,1810	0,0078
» $\frac{1}{1}n$	1,0523	48,34	1,2250	0,0081
» $\frac{3}{2}n$	1,0806	52,60	1,3688	0,0090
$K_2SO_4 \frac{1}{10}n$	0,9993	41,96	1,0098	0,0067
» $\frac{2}{10}n$	1,0060	42,19	1,0221	0,0067
» $\frac{1}{2}n$	1,0257	43,08	1,0641	0,0070
» $\frac{8}{10}n$	1,0454	43,65	1,0989	0,0073
» $\frac{1}{1}n$	1,0583	44,42	1,1321	0,0075

Tab. V. Messungsresultate bei der Temperatur 50° C.

Lösung	Dichte $s$	Ausflusszeit $t$ Sek.	Relativer Reibungskoeff. $\alpha$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
$H_2O$	0,9881	35,84	—	0,0057
$Na_2SO_4 \frac{1}{10} n$	0,9945	36,68	1,0300	0,0059
* $\frac{2}{10} n$	1,0005	37,12	1,0343	0,0059
* $\frac{1}{2} n$	1,0186	38,38	1,1039	0,0063
* $\frac{8}{10} n$	1,0361	40,36	1,1808	0,0067
* $\frac{1}{1} n$	1,0475	41,35	1,2231	0,0070
* $\frac{3}{2} n$	1,0755	44,67	1,3566	0,0077
$K_2SO_4 \frac{1}{10} n$	0,9949	35,97	1,0105	0,0053
* $\frac{2}{10} n$	1,0015	36,28	1,0260	0,0058
* $\frac{1}{2} n$	1,0212	36,93	1,0649	0,0061
* $\frac{8}{10} n$	1,0407	37,83	1,1117	0,0063
* $\frac{1}{1} n$	1,0535	38,04	1,1316	0,0065

Die Zahlen zeigen teils die regelmässige Abnahme der Reibungskoeffizienten mit zunehmender Temperatur, teils die Zunahme derselben mit grösserer Konzentration. Bei den  $Na_2SO_4$  Lösungen nimmt der relative Reibungskoeffizient  $\alpha$  mit wachsender Konzentration schneller zu wie die Konzentration, bei den  $K_2SO_4$  Lösungen dagegen nahe proportional der Zunahme der Konzentration. Die beigefügte Figur veranschaulicht die Werte des relativen Reibungskoeffizienten  $\alpha$  als Function der Normalität der Lösung. Die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Curven sind der Deutlichkeit wegen in vertikaler Richtung verschoben. Denselben können zwischenliegende Werte durch Interpolation entnommen werden und zwar würde die Genauigkeit bedeutend grösser werden bei Zugrundelegung einer in grösserem Maasstabe gezeichneten Figur. Die auf die  $Na_2SO_4$  Lösungen sich beziehenden Curven sind steiler wie die auf die  $K_2SO_4$  Lösungen sich beziehenden, welche fast gerade Linien sind.

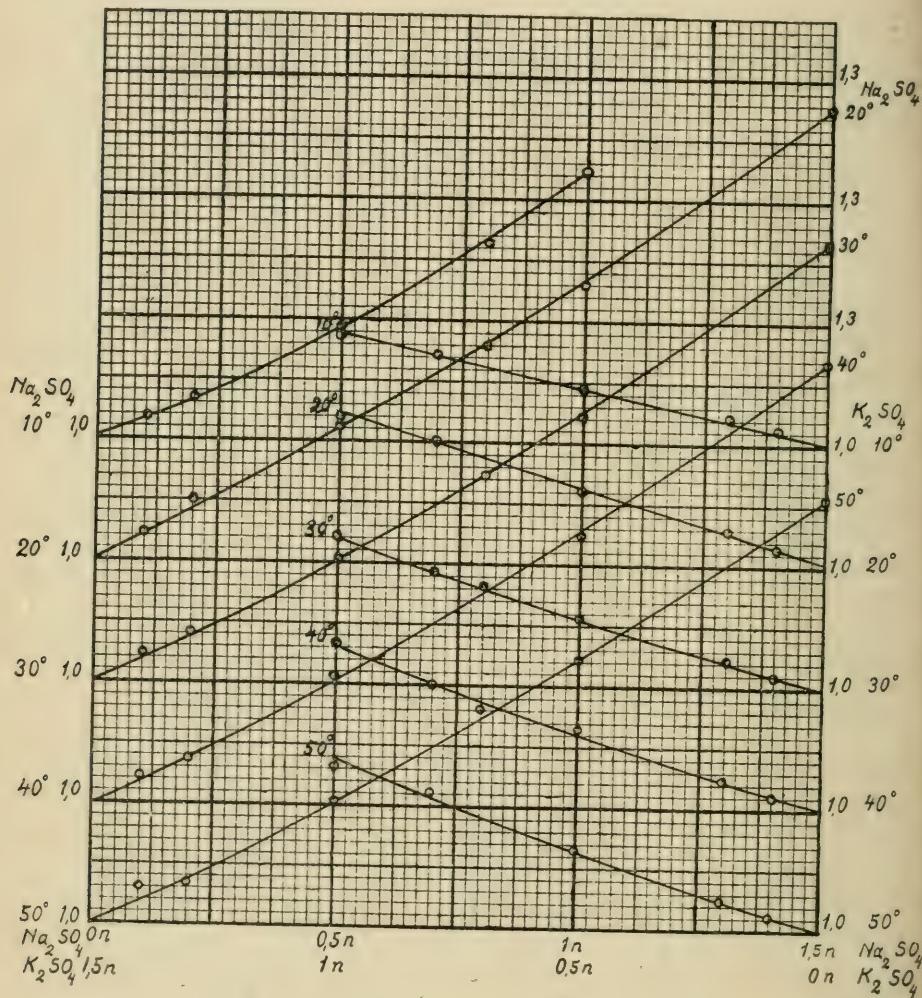
Die Abhängigkeit des absoluten Reibungskoeffizienten von der Temperatur bei gegebener Konzentration wird am besten durch eine lineare Gleichung

$$(3) \quad \mu = k\mu_0 + a$$

dargestellt, worin  $\mu_0$  der Reibungskoeffizient des Wassers für die betreffende Temperatur ist und  $k$  und  $a$  Konstanten sind, die nur von der chemischen Beschaffenheit des Salzes und der Konzentration der Lösung abhängen.

Der Gleichung (3) entspricht bei dem relativen Reibungskoeffizienten  $z$  die Gleichung

$$(4) \quad z = \frac{\mu}{\mu_0} = k + \frac{a}{\mu_0},$$



somit eine gleichseitige Hyperbel, wenn  $\mu_0$  als Abszisse und  $z$  als Ordinate genommen werden.

Ohne sich der kaum lohnenden Mühe zu unterziehen, die Gleichung (3) nach der Methode der kleinsten Quadrate zu behandeln, erhält man nach einem vereinfachten Verfahren die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Resultate, welche zeigen, wie genau die Gleichung (3) erfüllt ist.

Tab. VI.  $Na_2 SO_4$  Lösungen.

$n$	$k$	$a$	Temp.	$\mu$ ber.	$\mu$ beob.
$\frac{1}{10}$	1,0000	0,0002	10°	0,0135	0,0135
			20	0,0104	0,0104
			30	0,0083	0,0083
			40	0,0068	0,0067
			50	0,0059	0,0059
$\frac{2}{10}$	1,0385	0,0000	10°	0,0138	0,0138
			20	0,0106	0,0107
			30	0,0084	0,0084
			40	0,0069	0,0069
			50	0,0059	0,0059
$\frac{1}{2}$	1,0962	0,0000	10°	0,0146	0,0146
			20	0,0112	0,0113
			30	0,0089	0,0089
			40	0,0072	0,0073
			50	0,0062	0,0063
$\frac{8}{10}$	1,1538	0,0002	10°	0,0155	0,0155
			20	0,0120	0,0120
			30	0,0095	0,0095
			40	0,0078	0,0078
			50	0,0068	0,0067
$\frac{1}{1}$	1,2115	0,0001	10°	0,0162	0,0162
			20	0,0125	0,0125
			30	0,0099	0,0099
			40	0,0081	0,0081
			50	0,0070	0,0070
$\frac{3}{2}$	1,3810	-0,0001	20°	0,0140	0,0140
			30	0,0111	0,0111
			40	0,0090	0,0090
			50	0,0078	0,0077

Tab. VII.  $K_2SO_4$  Lösungen.

$n$	$k$	$a$	Temp.	$\mu$ ber.	$\mu$ beob.
$\frac{1}{10}$	1,0000	0,0001	10°	0,0134	0,0134
			20	0,0103	0,0103
			30	0,0082	0,0082
			40	0,0067	0,0067
			50	0,0057	0,0058
$\frac{2}{10}$	1,0192	0,0000	10°	0,0136	0,0136
			20	0,0104	0,0104
			30	0,0083	0,0083
			40	0,0067	0,0067
			50	0,0058	0,0058
$\frac{1}{2}$	1,0192	0,0003	10°	0,0139	0,0139
			20	0,0107	0,0108
			30	0,0086	0,0086
			40	0,0070	0,0070
			50	0,0061	0,0061
$\frac{8}{10}$	1,0192	0,0006	10°	0,0142	0,0142
			20	0,0110	0,0113
			30	0,0089	0,0089
			40	0,0073	0,0073
			50	0,0064	0,0063
$\frac{1}{1}$	1,0385	0,0007	10°	0,0145	0,0145
			20	0,0113	0,0114
			30	0,0091	0,0091
			40	0,0076	0,0075
			50	0,0066	0,0065

Die obige Arbeit wurde im Frühjahr 1915 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.



# Bestimmung der inneren Reibung von Natrium- und Kaliumtartratlösungen

von

TOINI KANTELE.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 36).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Die Arbeit betraf die Bestimmung der inneren Reibung von Natrium- und Kaliumtartratlösungen in Wasser mit den Normalitäten  $4n$ ,  $2n$ ,  $\frac{3}{2}n$ ,  $1n$ ,  $\frac{1}{2}n$ ,  $\frac{1}{4}n$  und  $\frac{1}{8}n$ , bei den Temperaturen  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $50^\circ\text{C}$ . Die betreffenden Salze  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 - 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}$  waren von der Universitätsapotheke bezogen. Die 4-normalen Lösungen wurden durch Auflösen einer abgewogenen Menge des Salzes (mit Beachten des Kristallwassers) in der entsprechenden Menge Wasser zubereitet. Aus denselben erhielt man dann die übrigen durch Verdünnung.

Bei den Hauptversuchen wurden zwei von der Firma FRITZ KOEHLER in Leipzig bezogene verbesserte OSTWALD'sche U-förmige Ausflussrohre I und II benutzt, die in der Fig. 152 in Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, dritte Aufl. 1910 abgebildet sind. Die Rohre wurden vor den Versuchen sorgfältig gereinigt. Sie standen in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf  $\frac{1}{10}$  Grad genau abgelesen wurde, und zwar liess man sie jedesmal etwa 20 Minuten im Thermostaten stehen, bevor mit einem Versuche angefangen wurde. Die Temperatur

der Flüssigkeit im Rohr wich höchstens mit 0.1 Grad von der Temperatur des Thermostates ab. Die Zeit, während welcher die Flüssigkeitsschicht sich von der oberen zur unteren Marke im Ausflussrohr senkte, wurde mit einem Sekundometer beobachtet, das Fünftel Sekunde angab. Bei jeder Konzentration und jeder Temperatur wurden zehn Messungen ausgeführt, deren Mittel die benutzte Durchflusszeit  $t$  ist. Außerdem wurden die Durchflusszeiten  $T$  für destilliertes Wasser als Flüssigkeit im Rohr bei jeder Temperatur bestimmt.

Mit Hilfe eines Pyknometers mit zwei Hälsen und einem Zehntel Grade anzeigenden Thermometer bestimmte man die Dichten  $s$  der verschiedenen Lösungen bei den verschiedenen Temperaturen. Es ist

$$(1) \quad s = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda,$$

worin  $m$  das Gewicht der Flüssigkeit im Pyknometer in Luft,  $w$  das Gewicht des Wassers in Luft,  $Q$  die Dichte des Wassers und  $\lambda (= 0.0012)$  die Dichte der Luft bei der Wägung bedeuten.

Die relativen Reibungskoeffizienten der Tartratlösungen im Verhältnis zum Wasser ergeben sich aus der Gleichung

$$(2) \quad \eta = \frac{st}{ST},$$

worin  $s$  und  $t$  die Dichte und Durchflusszeit der Flüssigkeit,  $S$  und  $T$  Dichte und Durchflusszeit des Wassers in demselben Rohr und bei derselben Temperatur bedeuten. Aus den relativen Reibungskoeffizienten erhält man die absoluten durch Multiplikation mit dem genau bekannten absoluten Reibungskoeffizienten des Wassers. Für diesen wurden folgende Werte benutzt:

#### Absoluter Reibungskoeffizient $\eta$ des Wassers.

Temp.	10°	20°	30°	40°	50°
$\eta$	0,01307	0,1005	0,00802	0,00655	0,00551

Die Resultate der Messungen und Bestimmungen von Dichten, Durchflusszeiten und Reibungskoeffizienten sind in folgenden Tabellen enthalten:

Tab. I. Messungsresultate bei der Temperatur 10° C.

Rohr	Lösung	Dichte $s$	Durchflusszeit $t$ in Sek.	Relativer Reibungskoeff. $\eta$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
I	$H_2O$	0,99973	78,34 $\pm$ 0,03	—	0,01307
II	—	—	67,97 $\pm$ 0,04	—	—
II	$Na_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,17597	119,11 $\pm$ 0,11	2,0612	0,0269
II	“ 2 n	1,09146	84,18 $\pm$ 0,07	1,3521	0,0177
I	“ $\frac{3}{2}$ n	1,06934	91,98 $\pm$ 0,04	1,2558	0,0164
II	“ 1 n	1,05754	89,26 $\pm$ 0,06	1,2052	0,0158
II	“ $\frac{1}{2}$ n	1,02855	70,70 $\pm$ 0,09	1,0701	0,0140
II	“ $\frac{1}{4}$ n	1,01402	68,72 $\pm$ 0,05	1,0254	0,0134
II	“ $\frac{1}{8}$ n	1,00682	68,49 $\pm$ 0,04	1,0148	0,0133
I	$K_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,22456	130,19 $\pm$ 0,10	2,0356	0,0266
I	“ 2 n	1,11674	94,57 $\pm$ 0,06	1,3483	0,0176
I	“ $\frac{3}{2}$ n	1,08835	88,45 $\pm$ 0,03	1,2291	0,0161
I	“ 1 n	1,06012	84,65 $\pm$ 0,07	1,1457	0,0150
I	“ $\frac{1}{2}$ n	1,02999	81,18 $\pm$ 0,05	1,0675	0,0140
I	“ $\frac{1}{4}$ n	1,01515	79,79 $\pm$ 0,05	1,0341	0,0135
I	“ $\frac{1}{8}$ n	1,00724	78,90 $\pm$ 0,06	1,0146	0,0133

Tab. II. Messungsresultate bei der Temperatur 20° C.

Rohr	Lösung	Dichte $s$	Durchflusszeit $t$ in Sek.	Relativer Reibungskoeff. $\eta$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
I	$H_2O$	0,99823	59,98 $\pm$ 0,04	—	0,01005
II	—	—	51,87 $\pm$ 0,04	—	—
II	$Na_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,17251	90,06 $\pm$ 0,07	2,0394	0,0205
II	“ 2 n	1,08859	65,14 $\pm$ 0,03	1,3694	0,0138
I	“ $\frac{3}{2}$ n	1,06682	70,96 $\pm$ 0,05	1,2644	0,0127
II	“ 1 n	1,05488	59,66 $\pm$ 0,05	1,2153	0,0122
II	“ $\frac{1}{2}$ n	1,02645	55,46 $\pm$ 0,08	1,0992	0,0110
II	“ $\frac{1}{4}$ n	1,01247	53,65 $\pm$ 0,07	1,0491	0,0105
II	“ $\frac{1}{8}$ n	1,00523	52,92 $\pm$ 0,15	1,0273	0,0103
II	$K_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,22018	86,71 $\pm$ 0,08	2,0432	0,0205
II	“ 2 n	1,11350	63,58 $\pm$ 0,12	1,3673	0,0137
I	“ $\frac{3}{2}$ n	1,08535	69,53 $\pm$ 0,02	1,2605	0,0127
II	“ 1 n	1,05769	56,93 $\pm$ 0,08	1,1629	0,0117
II	“ $\frac{1}{2}$ n	1,02834	54,06 $\pm$ 0,06	1,0735	0,0108
II	“ $\frac{1}{4}$ n	1,01332	52,93 $\pm$ 0,04	1,0358	0,0104
II	“ $\frac{1}{8}$ n	1,00596	52,30 $\pm$ 0,10	1,0160	0,0102

Tab. III. Messungsresultate bei der Temperatur 30° C.

Rohr	Lösung	Dichte $s$	Durchflusszeit $t$ in Sek.	Relativer Reibungskoeff. $\eta$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
I	$H_2O$	0,99567	$48,93 \pm 0,05$	—	0,00802
II	—	—	$41,34 \pm 0,03$	—	—
II	$Na_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,16734	$71,57 \pm 0,04$	2,0296	0,0163
II	“ 2 n	1,08509	$52,61 \pm 0,09$	1,3869	0,0111
I	“ $\frac{3}{2}$ n	1,06335	$56,86 \pm 0,10$	1,2645	0,0101
II	“ 1 n	1,05139	$47,82 \pm 0,11$	1,2215	0,0098
II	“ $\frac{1}{2}$ n	1,02361	$44,21 \pm 0,07$	1,0993	0,0088
II	“ $\frac{1}{4}$ n	1,00989	$42,97 \pm 0,05$	1,0541	0,0085
II	“ $\frac{1}{8}$ n	1,00294	$42,30 \pm 0,05$	1,0305	0,0083
II	$K_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,21538	$69,41 \pm 0,06$	2,0493	0,0164
II	“ 2 n	1,10946	$50,90 \pm 0,05$	1,3717	0,0110
II	“ $\frac{3}{2}$ n	1,08198	$47,77 \pm 0,03$	1,2685	0,0102
II	“ 1 n	1,05455	$45,44 \pm 0,03$	1,1640	0,0093
II	“ $\frac{1}{2}$ n	1,02519	$43,19 \pm 0,07$	1,0755	0,0086
II	“ $\frac{1}{4}$ n	1,01069	$42,17 \pm 0,04$	1,0355	0,0083
II	“ $\frac{1}{8}$ n	1,00338	$41,63 \pm 0,02$	1,0161	0,0081

Tab. IV. Messungsresultate bei der Temperatur 40° C.

Rohr	Lösung	Dichte $s$	Durchflusszeit $t$ in Sek.	Relativer Reibungskoeff. $\eta$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
I	$H_2O$	0,99224	$39,43 \pm 0,03$	—	0,00655
II	—	—	$34,02 \pm 0,04$	—	—
I	$Na_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,16227	$67,33 \pm 0,09$	2,0002	0,0131
I	“ 2 n	1,08037	$49,87 \pm 0,06$	1,3771	0,0090
I	“ $\frac{3}{2}$ n	1,05903	$46,67 \pm 0,04$	1,2634	0,0083
I	“ 1 n	1,04774	$45,35 \pm 0,04$	1,2145	0,0080
I	“ $\frac{1}{2}$ n	1,01986	$42,13 \pm 0,08$	1,0983	0,0072
I	“ $\frac{1}{4}$ n	1,00644	$40,73 \pm 0,07$	1,0478	0,0069
II	“ $\frac{1}{8}$ n	0,99948	$36,30 \pm 0,08$	1,0251	0,0067
II	$K_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,21021	$57,02 \pm 0,03$	2,0438	0,0134
II	“ 2 n	1,10516	$42,28 \pm 0,04$	1,3838	0,0091
II	“ $\frac{3}{2}$ n	1,07771	$39,74 \pm 0,01$	1,2684	0,0083
II	“ 1 n	1,05043	$37,63 \pm 0,03$	1,1708	0,0077
II	“ $\frac{1}{2}$ n	1,02152	$35,43 \pm 0,03$	1,0720	0,0070
II	“ $\frac{1}{4}$ n	1,00714	$34,71 \pm 0,05$	1,0352	0,0068
II	“ $\frac{1}{8}$ n	0,99994	$34,33 \pm 0,02$	1,0168	0,0067

Tab. V. Messungsresultate bei der Temperatur 50° C.

Rohr	Lösung	Dichte $s$	Durchflusszeit $t$ in Sek.	Relativer Reibungskoeff. $\eta$	Absoluter Reibungskoeff. $\mu$
I	$H_2O$	0,98807	$33,58 \pm 0,02$	—	0,00551
II	—	—	—	—	—
I	$Na_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,15678	$56,22 \pm 0,04$	1,9601	0,0108
I	„ 2 n	1,07515	$42,19 \pm 0,10$	1,3672	0,0075
I	„ $\frac{3}{2}$ n	1,05413	$39,69 \pm 0,06$	1,2608	0,0069
I	„ 1 n	1,04330	$38,52 \pm 0,06$	1,2112	0,0067
I	„ $\frac{1}{2}$ n	1,01543	$35,99 \pm 0,06$	1,1013	0,0061
I	„ $\frac{1}{4}$ n	1,00174	$34,48 \pm 0,05$	1,0411	0,0057
I	„ $\frac{1}{8}$ n	0,99518	$34,11 \pm 0,08$	1,0230	0,0056
I	$K_2C_4H_4O_6$ 4 n	1,20390	$55,98 \pm 0,04$	2,0312	0,0112
I	„ 2 n	1,09968	$41,77 \pm 0,03$	1,3842	0,0076
I	„ $\frac{3}{2}$ n	1,07289	$39,19 \pm 0,04$	1,2670	0,0070
I	„ 1 n	1,04580	$37,02 \pm 0,03$	1,1667	0,0064
I	„ $\frac{1}{2}$ n	1,01666	$34,98 \pm 0,04$	1,0717	0,0059
I	„ $\frac{1}{4}$ n	1,00292	$34,24 \pm 0,03$	1,0348	0,0057
I	„ $\frac{1}{8}$ n	0,99574	$33,72 \pm 0,03$	1,0118	0,0056

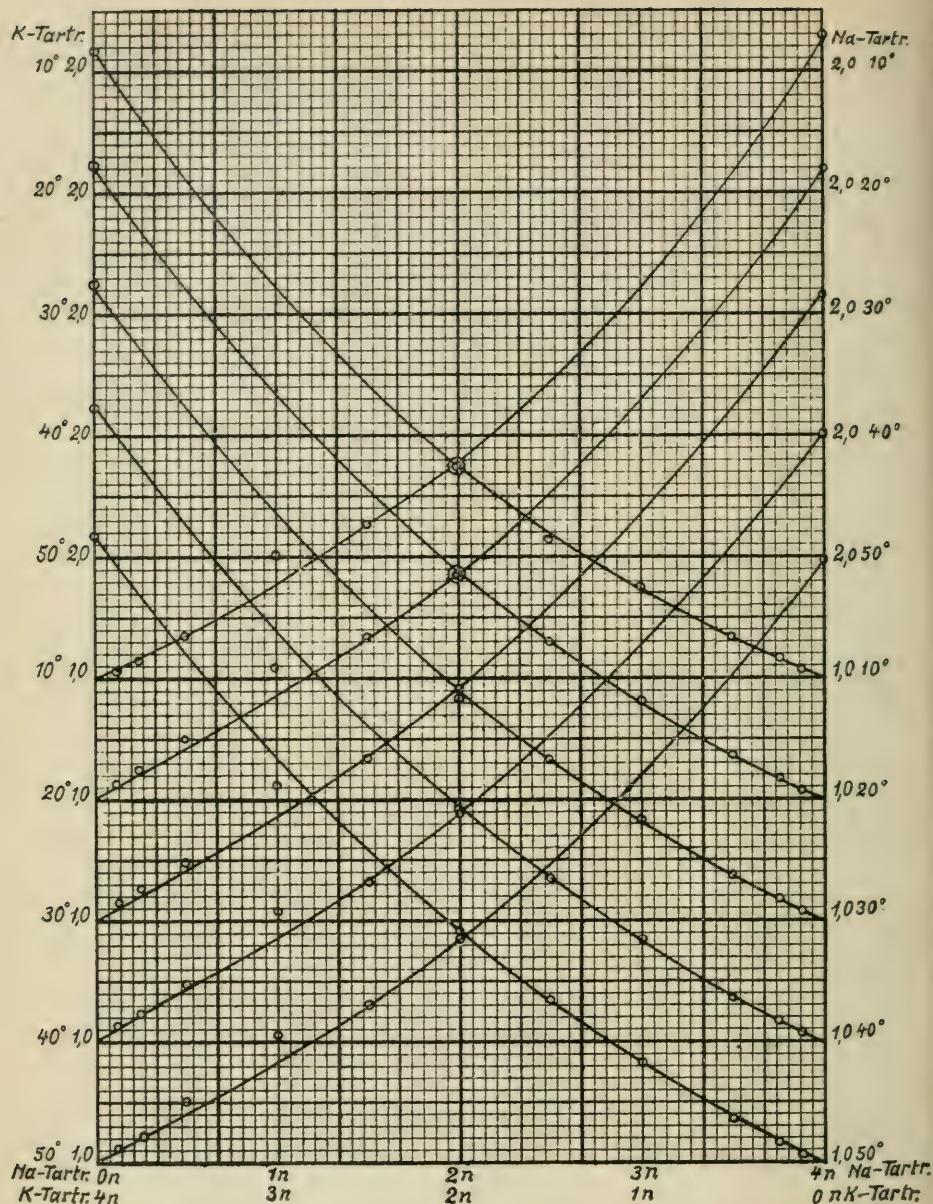
Gemäss den gefundenen Zahlen nimmt bei gegebener Konzentration der Reibungskoeffizient regelmässig ab, wenn die Temperatur wächst. Dasselbe zeigen auch die Curven in der beigefügten Figur, welche bei unverändert gelassener Temperatur den absoluten Reibungskoeffizienten als Function der Konzentration darstellen. Dieselben sind von 10° zu 50° in vertikaler Richtung verschoben um nicht einander zu decken.

Für die prozentische Abnahme des absoluten Reibungskoeffizienten von 10° C zu 50° C bei gegebener Konzentration berechnet man die folgende kleine Tabelle.

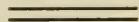
Tab. VI. Prozentische Abnahme des Reibungskoeff. 10° C—50° C.

	4 n	2 n	$\frac{3}{2}$ n	1 n	$\frac{1}{2}$ n	$\frac{1}{4}$ n	$\frac{1}{8}$ n
$Na_2C_4H_4O_6$	59,9	57,6	57,9	57,6	56,4	57,4	58,6
$K_2C_4H_4O_6$	58,1	56,8	56,5	57,3	57,9	57,8	57,9

Die Zahlen sind sehr nahe gleich, d.h. die prozentische Abnahme der inneren Reibung mit steigender Temperatur ist bei allen untersuchten Natrium- und Kaliumtartratlösungen fast dieselbe, somit unabhängig von der Konzentration. Die Reibungskoeffizienten der Natriumtartratlösungen sind stets etwas grösser wie bei den entsprechenden Kaliumtartratlösungen.



Die hier beschriebene Arbeit ist im Herbst 1914 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.



Bestimmung der spezifischen Gewichte und Volumina von Gemischen aus Nitrobenzol, Petroleum und Toluol bei verschiedenen Temperaturen

von

E. W. YLÖNEN.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 37).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Die Bestimmungen wurden sowohl mit einem Pyknometer wie mit dem KOPP'schen Dilatometer ausgeführt, die ich für diesen Zweck speziell anfertigte. Das Pyknometer war eine Flasche von etwa  $3\text{ cm}^3$  Rauminhalt mit einem 5 cm langen Rohr. Durch Wägungen mit Quecksilber wurde für sein Volum gefunden

$$\begin{array}{ll} \text{bei } 17.1^\circ\text{ C} & V = 2916.76 \text{ mm}^3, \\ \text{bei } 90.3^\circ\text{ C} & V = 2921.80 \text{ » }, \end{array}$$

woraus als Ausdehnungskoeffizient 0.04236 folgt. Die erforderlichen Volumina wurden einer graphischen Darstellung entnommen. Die Gewichte der Flüssigkeitsmengen im Pyknometer werden in mg angegeben. Für einen Zehntel Grad Temperaturänderung ist die Gewichtsänderung 0.2 à 0.3 mg, weshalb auf 0.1 mg genau zu wägen versucht wurde, jedoch immer nur eine Wägung des Pyknometers mit seinem Inhalt vorgenommen wurde.

Das Dilatometer war dem Pyknometer ähnlich, nur dass das Rohr desselben eine Länge von etwa 35 cm hatte. Der Durchmesser von beiden war umg. 2 cm, des Rohres 1 mm. Beide waren aus demselben Glase angefertigt.

Wegen der Kriegszeit war die Auswahl in Bezug auf das Rohr des Dilatometers sehr klein. Es wäre eine grössere Regelmässigkeit wünschenswert gewesen. Das Rohr war vom Dilatometer lostrennbar, was eine grosse Zeitsparnis bei der umfassenden Arbeit, die 30 verschiedene Gemische traf, erlaubte. Die Volumina des Dilatometers und seines Rohres wurden durch Wägen und Kalibrieren mit Quecksilber bestimmt und eine graphische Darstellung in grossem Maßstab ausgeführt, welcher das Volumen für jede Ablesung des Dilatometerrohres entnommen werden konnte.

Bei der Herstellung der Temperatur 0° wurde zerstossenes schmelzendes Eis benutzt, der Temperatur 10° ein grosses Wassergefäß, wo das Wasser gut in Bewegung war, und der Temperaturen von 20° aufwärts ein Wasserbad, das aus einem inneren mit Wasser gefüllten Dekanterglas, etwa 5 cm breit und 9 cm hoch, und einem äusseren etwa 7 cm breiten und 11 cm hohen Dekanterglas bestand, zwischen welchen Öl gefüllt war. In dieses Bad kamen gleichzeitig das Pyknometer, das Dilatometer und ein Thermometer. Nach Auslöschen der Lampe stieg die Temperatur noch einige Zeit, wurde dann konstant und fing nachher an zu fallen. Durch Regulieren der Flamme konnte man nach einiger Übung die gewünschte Temperatur ziemlich genau herstellen und lange Zeit konstant halten. Hierdurch wird jedoch nicht verbürgt, dass die Temperatur der Flüssigkeit im Pyknometer und im Dilatometer genau dieselbe wie im Quecksilber des Thermometers sei, worüber man nähere Angaben z. B. bei TAMMANN<sup>1)</sup>. findet. Weil meine Versuche bei steigender Temperatur ausgeführt wurden, ist es anzunehmen, dass die Temperatur der Flüssigkeit in den jedenfalls recht kleinen Pyknometer- und Dilatometer-Flaschen irgend einen Zehntel Grad niedriger als die Angabe des Thermometers gewesen sein kann. Bei den untersuchten Flüssigkeiten: Nitrobenzol, Petroleum und Toluol, nimmt das spezifische Gewicht mit ungefähr 0.001 für jeden Zehntel Grad Temperaturerhöhung ab. Es können somit Fehler in der vierten Dezimale des spezifischen Gewichtes aus der betrachteten Ursache entstehen.

Die Korrektion für die Temperatur des Dilatometerrohres in der Luft ist überall angebracht worden, auf Grund der Pyknometermessungen.

<sup>1)</sup> Zs. für phys. Chemie, 16, 91.

2. Die spezifischen Gewichte  $s_t$  der drei untersuchten Flüssigkeiten und deren Gemische sind sehr genau als lineare Functionen der Temperatur  $t$  zwischen 0° und 100° C hervorgegangen. Es werde hier nur ein Beispiel angeführt, und zwar reines Nitrobenzol, wo man es sogleich einfache sieht, weil die Änderung von  $s_t$  sehr nahe 0.001 ist, wenn  $t$  sich um einen Grad ändert. Die Tatsache geht, was das ganze Material betrifft, aus den beigefügten graphischen Darstellungen hervor.

*Spezifisches Gewicht von Nitrobenzol.*

$t$	$s_t$	$s_t - 1,1975$	$t - 25,0^\circ$
25,0°	1,1975		
37,1	1,1851	0,0124	12,1°
48,3	1,1740	235	23,3
60,9	1,1651	361	35,9
70,4	1,1523	452	45,4
80,7	1,1418	557	55,7
90,3	1,1323	652	65,5
100,8	1,1216	759	75,8

3. Es sei das spezifische Gewicht  $s$  als Function der Temperatur

$$(1) \quad s = a - b t = s_0 (1 - k t),$$

so wird das relative Volumen, in Bezug auf das Volumen bei 0° C gleich 1,

$$(2) \quad V_t = \frac{1}{1 - k t},$$

welche Gleichung besonders von MENDELEJEFF<sup>1)</sup> benutzt worden ist.

Bezieht man die Volumina auf eine andere Temperatur  $\tau$  als 0° C, so hat man

$$\frac{V_t}{V_\tau} = V_t = \frac{s_\tau}{s_t} = \frac{1 - k_\tau}{1 - k_t}$$

oder angenähert

$$(3) \quad V_t = \frac{1}{1 - k(t - \tau)},$$

<sup>1)</sup> Chem. Ber. 17, Ref. p. 129—131, 1884.

und sogar genau, wenn

$$(4) \quad s_t = s_\tau - c(t - \tau) = s_\tau [1 - k(t - \tau)],$$

worin  $k$  von dem Werte in (1) ein wenig verschieden sein kann.

Es sei, mit  $t$  nahe zu  $\tau$ ,  $s_t = s_\tau - \Delta s$ , so wird

$$(5) \quad V_t = 1 + \frac{\Delta s}{s_t}.$$

und man sieht, weil  $s_t$  in den hier betrachteten Fällen nahe 1 kommt, dass der Fehler bei der Bestimmung des Volumens aus den Pyknometerbeobachtungen nahe derselbe wie der Fehler des spezifischen Gewichtes wird. Als Beispiel hierzu gebe ich die Volumina des Nitrobenzols bei verschiedenen Temperaturen, berechnet aus meinen Pyknometerbestimmungen und nach KOPPS Ausdehnungsgleichung

$$(6) \quad V = 1 + 0.038263 t + 0.0652249 t^2 + 0.0813779 t^3.$$

#### *Volumina von Nitrobenzol.*

Temp.	nach Ylönen	nach Kopp
10° C	1,0082	1,0083
20	166	167
30	252	253
40	338	340
50	426	428
60	516	518
70	607	609
80	700	702
90	795	796
100	1,0891	1,0892

Hier eine allgemeine Bemerkung. In Bezug auf die thermische Ausdehnung wäre es nützlicher statt der meist gebräuchlichen Volumfunktion, z. B. in der Form

$$(7) \quad V = 1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3,$$

die Funktion des spezifischen Gewichtes anzugeben, teils weil hierdurch eine Aussage mehr (der Wert bei 0°) gemacht wird, teils besonders weil die daraus abgeleitete Form der Volumfunktion

(8) 
$$V = (1 - at - b t^2 - c t^3)^{-1}$$

oft besser passt als (7) oder sogar nach HEIBBORNS<sup>1)</sup> Meinung eine Volumfunktion

(9) 
$$V = [1 - z \lambda (e^{\frac{t}{\lambda}} - 1)]^{-3}$$

die beste wäre. Auch können die Gewichte vielleicht leichter bestimmt werden.

4. Die mit dem Volumenometer bestimmten Volumina weichen im allgemeinen mit einer oder zwei Einheiten der vierten Dezimale von den aus den Pyknometerwägungen berechneten ab. Diese Übereinstimmung ist jedoch nur eine relative, weil das Pyknometer und das Dilatometer auf einmal und zu derselben Temperatur erwärmt worden sind und übrigens sehr ähnlich konstruiert waren. Inzwischen kommen auch etwas grössere Abweichungen vor, wie bei einigen Gemischen und besonders beim Toluol. Ich gebe hier für Toluol die pyknometrisch bestimmten Volumina  $v_p$ , die dilatometrisch bestimmten Volumina  $v_d$  und die aus der Gleichung<sup>2)</sup>

(10) 
$$V = (1 - 0.034021 t - 0.0641887 t^2 + 0.099662 t^3)^{-3},$$

berechneten, ebenso für Petroleum, wobei FRANKENHEIMS<sup>3)</sup> Gleichung für  $V$

(11) 
$$V = 1 + 0.038994 t + 0.051396 t^2.$$

benutzt wurde.

*Volumina von Toluol.*

Temp.	$v_p$	$v_d$	$V$
14,6°	1,0160	1,0157	1,0155
24,0	265	262	258
38,9	437	432	427
49,5	562	557	553
57,7	663	657	653
67,8	786	782	779
80,2	943	941	939
90,4	1076	1076	1076
100,2	1,1209	1,1209	1,1209

*Volumina von Petroleum.*

Temp.	$v_p$	$v_d$	$V$
10°	1,0088	1,0089	1,0091
20	182	179	186
30	270	272	283
40	366	366	382
50	463	461	485
60	558	559	590
70	657	658	699
80	760	758	810
90	861	862	923
100	970	969	1039

<sup>1)</sup> Zs. für phys. Chemie 7, 367.

<sup>2)</sup> Zs. für phys. Chemie 7, 367.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 72, 422, 1847.

Die Abweichungen beim Petroleum zwischen meinen Werten  $v_p$  und  $v_d$  einerseits, FRANKENHEIMS Wert  $V$  andererseits röhren von der verschiedenen und sehr wechselnden Zusammensetzung her. Bei FRANKENHEIMS Petroleum war  $s = 0.8467$ , bei meinem  $s = 0.8350$  bei  $0^\circ C$ .

Die relativen Volumina der Flüssigkeiten und ihrer Gemische sind bezogen auf das Volum bei  $0^\circ$ , ausgenommen beim Nitrobenzol, dessen Schmelzpunkt etwa  $3^\circ$  ist, wo das Volum bei  $6.2^\circ$ , der niedrigsten beobachteten Temperatur, zur Einheit genommen ist.

5. Die Flüssigkeiten sind in den folgenden Tabellen bezeichnet: Nitrobenzol =  $N$ , Petroleum =  $P$ , Toluol =  $T$ , Gemische z. B.  $7 N - 3 T$ ,  $5 N + 5 P$ ,  $2 P + 8 T$ . Die Gemische sind nach Volumverhältnissen bei  $18^\circ C$  zubereitet, so dass z. B.  $7 N - 3 T$  ein Gemisch aus 7 Volumteilen Nitrobenzol und 3 Volumteilen Toluol bezeichnet. Besser wäre gewesen sie nach Gewichtsprozenten anzufertigen. Nach den Angaben hier kann man die Volumprozente in Gewichtsprozente umrechnen, was ich jedoch nicht getan habe.

Es kommt jetzt der wichtige Umstand in Betracht, dass die Flüssigkeiten beim Mischen ihre Volumina ändern, entweder sich zusammenziehen oder ausdehnen, dessen Untersuchung wohl das Hauptinteresse dieser Arbeit beansprucht. Hierüber näher im folgenden. In Übereinstimmung hiermit bedeutet z. B.  $7 N + 3 T$  nicht ein Gemisch, wo die Volumina der beiden Bestandteile des fertigen Gemisches sich wie 7 zu 3 verhalten, sondern wo dieses Verhältnis vor dem Mischen bei  $18^\circ C$  galt.

6. Es wäre zu umständlich das ganze Beobachtungsmaterial hier anzuführen. Ich gebe deshalb zunächst als Probe nur die Bestimmungen für Nitrobenzol, Petroleum und Toluol selbst sowie für die drei Gemische in gleichen (ursprünglichen) Volumverhältnissen  $5 N - 5 P$ ,  $5 T + 5 N$ ,  $5 P + 5 T$ . Es bedeutet  $t$  die Temperatur,  $p$  das Gewicht der Flüssigkeit im Pyknometer,  $s$  das daraus berechnete spezifische Gewicht,  $v$  das relative, aus den Dilatometerbeobachtungen berechnete Volumen. Würden die Pyknometer- und Dilatometerbestimmungen genau übereinstimmen, müsste für jede Flüssigkeit in jeder Temperaturreihe das Produkt  $sv$  konstant sein, was auch sehr nahe der Fall ist.

Tab. I a. *Nitrobenzol N.*Tab. I b. *Petroleum P.*

<i>t</i>	<i>p mg</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	<i>p mg</i>	<i>s</i>	<i>v</i>
6,2°	—	—	1,0000	10,8°	—	—	1,0096
15,0	—	—	075	22,6	2387,6	0,8185	203
25,0	3493,4	1,1975	160	39,7	52,2	0,8060	363
37,9	58,3	1,1851	265	50,8	29,3	0,7980	469
48,3	26,8	1,1740	363	61,6	2306,1	0,7896	574
60,9	3391,4	1,1614	476	70,2	88,8	0,7831	659
70,4	65,0	1,1523	562	80,2	67,0	0,7761	760
80,7	35,4	1,1418	657	90,1	46,4	0,7689	863
90,3	08,3	1,1323	748	100,5	24,0	0,7610	974
100,8	3277,9	1,1216	848				

Tab. I c. *Toluol T.*Tab. I d. *Gemisch 5 N + 5 P.*

<i>t</i>	<i>p mg</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	<i>p mg</i>	<i>s</i>	<i>v</i>
14,6°	—	—	1,0157	11,6°	—	—	1,0099
24,0	2507,2	0,8594	262	23,1	2966,2	1,0168	196
38,9	2465,8	0,8449	432	35,0	37,8	1,0068	301
49,5	38,0	0,8352	557	46,1	09,8	0,9969	400
57,7	16,0	0,8275	657	57,3	2883,2	0,9875	500
67,8	2388,4	0,8179	782	68,2	55,8	0,9779	600
80,2	54,4	0,8060	941	78,5	30,5	0,9691	696
90,4	26,2	0,7962	1076	88,3	07,1	0,9608	789
100,2	2299,3	0,7871	1209	100,2	2775,1	0,9496	908

Tab. I e. *Gemisch 5 T + 5 N.*Tab. I f. *Gemisch 5 P + 5 T.*

<i>t</i>	<i>p mg</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	<i>p mg</i>	<i>s</i>	<i>v</i>
10,7°	—	—	1,0098	12,8°	—	—	1,0128
24,4	2983,4	1,0217	227	25,9	2431,5	0,8334	263
36,8	51,2	1,0113	346	40,2	2395,4	0,8208	412
47,3	23,0	1,0014	448	51,6	68,8	0,8114	535
57,3	2896,2	0,9920	549	61,6	45,4	0,8033	646
69,2	63,8	0,9806	671	69,7	26,3	0,7966	736
80,4	33,5	0,9700	788	79,6	02,3	0,7882	850
89,3	10,2	0,9619	883	93,7	2266,6	0,7757	1018
100,5	2779,0	0,9509	1006	100,4	50,8	0,7702	1095

7. Auf Grund der Pyknometerbeobachtungen sind folgende lineare Ausdrücke des spezifischen Gewichtes als Funktion der Temperatur berechnet worden. Nebenan sind die reziproken Volumina geschrieben, wie sie aus den Werten der spezifischen Gewichte berechnet werden.

Tab. II a. *Gemische Nitrobenzol-Petroleum.*

$N$	$s = 1,1975 - 0,0_{,2}1002(t - 25)$	$\frac{1}{V} = 1 - 0,0_{,2}08367(t - 25)$
$9N + 1P$	$s = 1,1659 - 0,0_{,2}0967(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08294(t - 25)$
$8N + 2P$	$s = 1,1321 - 0,0_{,2}0933(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08241(t - 25)$
$7N + 3P$	$s = 1,0959 - 0,0_{,2}0917(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08368(t - 25)$
$6N + 4P$	$s = 1,0570 - 0,0_{,2}0889(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08410(t - 25)$
$5N + 5P$	$s = 1,0150 - 0,0_{,2}0862(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08493(t - 25)$
$4N + 6P$	$s = 0,9759 - 0,0_{,2}0844(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08648(t - 25)$
$3N + 7P$	$s = 0,9389 - 0,0_{,2}0817(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08702(t - 25)$
$2N + 8P$	$s = 0,8970 - 0,0_{,2}0789(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08796(t - 25)$
$1N + 9P$	$s = 0,8580 - 0,0_{,2}0769(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}08963(t - 25)$
$P$	$s = 0,8166 - 0,0_{,2}0737(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}09025(t - 25)$

Tab. II b. *Gemische Petroleum-Toluol.*

$P$	$s = 0,8166 - 0,0_{,2}0737(t - 25)$	$\frac{1}{V} = 1 - 0,0_{,2}09025(t - 25)$
$9P + 1T$	$s = 0,8196 - 0,0_{,2}0751(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}09163(t - 25)$
$8P + 2T$	$s = 0,8225 - 0,0_{,2}0765(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}09301(t - 25)$
$7P + 3T$	$s = 0,8261 - 0,0_{,2}0787(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}09527(t - 25)$
$6P + 4T$	$s = 0,8300 - 0,0_{,2}0811(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}09771(t - 25)$
$5P + 5T$	$s = 0,8338 - 0,0_{,2}0840(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}10074(t - 25)$
$4P + 6T$	$s = 0,8374 - 0,0_{,2}0858(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}10246(t - 25)$
$3P + 7T$	$s = 0,8422 - 0,0_{,2}0875(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}10389(t - 25)$
$2P + 8T$	$s = 0,8478 - 0,0_{,2}0908(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}10710(t - 25)$
$1P + 9T$	$s = 0,8532 - 0,0_{,2}0927(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}10865(t - 25)$
$T$	$s = 0,8582 - 0,0_{,2}0949(t - 25)$	$1 - 0,0_{,2}11058(t - 25)$

Tab. II c. *Gemische Toluol-Nitrobenzol.*

$T$	$s = 0,8582 - 0,0,0949(t - 25)$	$\frac{1}{V} = 1 - 0,0,11058(t - 25)$
$9\ T + 1\ N$	$s = 0,9194 - 0,0,0950(t - 25)$	$1 - 0,0,10333(t - 25)$
$8\ T + 2\ N$	$s = 0,9376 - 0,0,0932(t - 25)$	$1 - 0,0,09940(t - 25)$
$7\ T + 3\ N$	$s = 0,9791 - 0,0,0985(t - 25)$	$1 - 0,0,10060(t - 25)$
$6\ T + 4\ N$	$s = 0,9885 - 0,0,0938(t - 25)$	$1 - 0,0,09489(t - 25)$
$5\ T + 5\ N$	$s = 1,0224 - 0,0,0953(t - 25)$	$1 - 0,0,09321(t - 25)$
$4\ T + 6\ N$	$s = 1,0551 - 0,0,0951(t - 25)$	$1 - 0,0,09013(t - 25)$
$3\ T + 7\ N$	$s = 1,0922 - 0,0,0976(t - 25)$	$1 - 0,0,08936(t - 25)$
$2\ T + 8\ N$	$s = 1,1241 - 0,0,0972(t - 25)$	$1 - 0,0,08647(t - 25)$
$1\ T + 9\ N$	$s = 1,1626 - 0,0,0978(t - 25)$	$1 - 0,0,08412(t - 25)$
$N$	$s = 1,1975 - 0,0,1002(t - 25)$	$1 - 0,0,08367(t - 25)$

8. Wenn zwei Flüssigkeitsmengen von den Gewichten  $p_1$  und  $p_2$ , Volumina  $v_1$  und  $v_2$ , somit spezifischen Gewichten

$$(12) \quad d_1 = \frac{p_1}{v_1}, \quad d_2 = \frac{p_2}{v_2},$$

sich bei derselben Temperatur ohne Volumänderung mischen, so wird das spezifische Gewicht des Gemisches

$$(13) \quad d = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2} = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{v_1 + v_2}.$$

Als theoretische Mischungsgleichung kann somit

$$(14) \quad d = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

genommen werden, oder da wie bei meinen Versuchen

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2} = n = 0,1, 0,2 \dots 1,$$

$$(15) \quad d = d_1 + (d_2 - d_1) n.$$

Folgende Tabelle gibt für alle Gemische bei  $25^\circ C$  die experimentell bestimmten spez. Gewichte  $s_{25}$ , die nach der Gleichung (15) berechneten theoretischen spez. Gew.  $d_{25}$  und die Differenzen beider.

Tab. III. Beobachtete und theoretische spez. Gewichte von Gemischen.

Gemisch	$s_{25}$	$d_{25}$	$s_{25} - d_{25}$	Gemisch	$s_{25}$	$d_{25}$	$s_{25} - d_{25}$
$N$	1,1975	1,1975	0,0000	$4P + 6T$	0,8374	0,8416	-0,0042
$9N + 1P$	1,1659	1,1594	+ 065	$3P + 7T$	0,8422	0,8457	- 35
$8N + 2P$	1,1321	1,1213	+ 108	$2P + 8T$	0,8478	0,8499	- 21
$7N + 3P$	1,0959	1,0823	+ 127	$1P + 9T$	0,8532	0,8540	- 08
$6N + 4P$	1,0570	1,0451	+ 119	$T$	0,8582	0,8582	0,0000
$5N + 5P$	1,0150	1,0071	+ 79	$9T + 1N$	0,9194	0,8921	+ 273
$4N + 6P$	0,9759	0,9690	+ 69	$8T + 2N$	0,9376	0,9261	+ 115
$3N + 7P$	0,9389	0,9309	+ 80	$7T + 3N$	0,9791	0,9600	+ 191
$2N + 8P$	0,8970	0,8928	+ 42	$6T + 4N$	0,9885	0,9939	- 54
$1N + 9P$	0,8580	0,8547	+ 33	$5T + 5N$	1,0224	1,0279	- 55
$P$	0,8166	0,8166	0,0000	$4T + 6N$	1,0551	1,0618	- 67
$9P + 1T$	0,8196	0,8374	- 12	$3T + 7N$	1,0922	1,0957	- 35
$8P + 2T$	0,8225	0,8332	- 24	$2T + 8N$	1,1241	1,1296	- 55
$7P + 3T$	0,8261	0,8291	- 30	$1T + 9N$	1,1626	1,1636	- 10
$6P + 4T$	0,8300	0,8249	- 32	$N$	1,1975	1,1975	0,0000
$5P + 5T$	0,8335	0,8208	- 36				

Bei den Gemischen ( $N P$ ) kommt somit eine Kontraktion, bei den Gemischen ( $P T$ ) eine Dilatation vor, während die Gemische ( $T N$ ) für grössere Toluolmengen eine Kontraktion, für kleinere eine Dilatation aufweisen. Dieses bemerkenswerte Verhalten geht aus den beigefügten Tafeln deutlich vor; die schwächer gezogenen Linien stellen die spez. Gewichte gemäss den linearen Ausdrücken in den Tabellen II, die stärker gezogenen die hier betrachteten theoretischen spez. Gewichte beim Fehlen einer Volumänderung dar. — Die Differenzen  $s_{25} - d_{25}$  wären wohl noch regelmässiger wie in der Tabelle III ausgefallen, wenn die Gemische nach Gewichtsprozenten angefertigt worden wären. Jedoch stimmt die mittlere Kontraktion bei den Gemischen ( $N T$ ), d. h. -0.0030, mit einem von LINEBURGER<sup>1)</sup> gegebenen Wert -0.0029. Für die Gemische ( $N P$ ) und ( $P T$ ) habe ich keine Werte in der Literatur gefunden.

Die Kontraktion nimmt im allgemeinen mit wachsender Temperatur zu, die Dilatation ab. Betrachtet man die Dilatation als eine negative Kontraktion, so umfasst die erste Aussage alle Fälle. Jedoch ist diese

<sup>1)</sup> Zs. für phys. Chemie, 21, 312.

Veränderung mit der Temperatur nur klein, z. B. bei  $5 N + 5 P$  bei  $0^\circ s - d = 0.0081$  und bei  $100^\circ$  gleich 0.0090. Bei  $9 N + 1 T$  geht eine Dilatation bei niedrigeren Temperaturen allmählig in eine Kontraktion bei höheren über, jedoch sind beide schwach. — — Wenn die spezifischen Gewichte eines Gemisches lineare Functionen der Temperatur sind, so wird es auch die Kontraktion und kann durch eine Gleichung

$$(16) \quad K = k_1 + \frac{k_2 - k_1}{\tau} t$$

dargestellt werden, wo  $k_1$  und  $k_2$  die zu den Temperaturen  $0^\circ$  und  $\tau^\circ$  des Gemisches gehörenden Kontraktionen sind. Man hat dann für das wahre spez. Gew.  $s$  und das hypothetische  $S$  die Gleichung

$$(17) \quad s = S + K.$$

9. Zuletzt stelle ich in folgenden Tabellen zusammen die auf die genauen Temperaturen  $0^\circ, 10^\circ, 20^\circ \dots 100^\circ$  reduzierten aus den Pyknometerbestimmungen erhaltenen spezifischen Gewichte  $s$  und die Mittel der Bestimmungen der relativen Volumina nach der Pyknometer- und der Dilatometermethode, d. h.  $v = \frac{1}{2}(v_k + v_d)$ . Wie gesagt war der Unterschied zwischen beiden 1 bis 2 Einheiten der vierten Dezimale, selten grösser; der grösste Wert, bei Toluol, beträgt 5 Einheiten.

$N$        $9 N + 1 P$        $8 N + 2 P$        $7 N + 3 P$

$t$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$
$0^\circ$	1,2221	1,0000	1,1898	1,0000	1,1551	1,0000	1,1187	1,0000
10	1,2121	83	1,1800	83	1,1459	81	1,1095	84
20	1,2021	166	1,1704	166	1,1368	162	1,1004	167
30	1,1921	251	1,1608	250	1,1272	247	1,0912	253
40	1,1821	338	1,1511	336	1,1180	332	1,0820	339
50	1,1721	426	1,1415	423	1,1088	419	1,0730	427
60	1,1621	516	1,1319	512	1,0992	508	1,0639	514
70	1,1521	607	1,1222	603	1,0900	598	1,0548	607
80	1,1421	700	1,1126	694	1,0803	692	1,0454	700
90	1,1321	795	1,1030	788	1,0711	784	1,0363	794
100	1,1221	891	1,0931	885	1,0618	891	1,0270	893

$6\ N + 4\ P$  $5\ N + 5\ P$  $4\ N + 6\ P$  $3\ N + 7\ P$ 

$t$	$s$	$v$	$\Delta$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$
0°	1,0790	1,0000	1,0367	1,0000	0,9966	1,0000	0,9590	1,0000
10	1,0701	84	1,0279	85	0,9882	85	0,9519	80
20	1,0613	167	1,0195	170	0,9800	170	0,9429	172
30	1,0524	254	1,0108	257	0,9715	258	0,9346	261
40	1,0435	341	1,0020	346	0,9631	348	0,9264	352
50	1,0346	429	0,9935	436	0,9548	438	0,9184	443
60	1,0254	522	0,9850	525	0,9461	533	0,9100	538
70	1,0165	613	0,9765	617	0,9379	625	0,9019	634
80	1,0079	706	0,9680	710	0,9295	722	0,8936	731
90	0,9990	800	0,9593	805	0,9210	822	0,8855	830
100	0,9900	900	0,9505	906	0,9122	925	0,8773	931

 $2\ N + 8\ P$  $1\ N + 9\ P$  $P$  $9\ P + 1\ T$ 

$t$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$
0°	0,9168	1,0000	0,8770	1,0000	0,8350	1,0000	0,8384	1,0000
10	0,9088	88	0,8693	89	0,8277	89	0,8309	91
20	0,9010	176	0,8618	177	0,8202	181	0,8232	184
30	0,8931	266	0,8541	267	0,8130	271	0,8159	274
40	0,8851	358	0,8462	363	0,8055	366	0,8082	373
50	0,8773	450	0,8387	456	0,7980	462	0,8009	470
60	0,8695	545	0,8310	553	0,7908	559	0,7932	571
70	0,8615	641	0,8233	653	0,7835	658	0,7856	671
80	0,8538	738	0,8155	754	0,7760	759	0,7780	775
90	0,8456	840	0,8079	855	0,7688	862	0,7705	880
100	0,8380	940	0,8001	960	0,7612	970	0,7631	986

$8P + 2T$        $7P + 3T$        $6P + 4T$        $5P + 5T$ 

$t$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$
0°	0,8417	1,0000	0,8458	1,0000	0,8503	1,0000	0,8549	1,0000
10	0,8340	92	0,8350	93	0,8421	97	0,8464	101
20	0,8263	185	0,8300	190	0,8340	196	0,8380	203
30	0,8188	280	0,8221	288	0,8260	285	0,8295	306
40	0,8111	377	0,8143	387	0,8179	396	0,8212	410
50	0,8034	475	0,8054	500	0,8098	500	0,8129	517
60	0,7959	576	0,7985	592	0,8015	609	0,8044	628
70	0,7881	679	0,7906	698	0,7933	718	0,7960	740
80	0,7805	784	0,7828	805	0,7852	830	0,7876	855
90	0,7729	891	0,7749	915	0,7770	944	0,7791	973
100	0,7652	1000	0,7671	1026	0,7690	1057	0,7709	1091

 $4P + 6T$        $3P + 7T$        $2P + 8T$        $1P + 9T$ 

$t$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$
0°	0,8590	1,0000	0,8641	1,0000	0,8705	1,0000	0,8764	1,0000
10	0,8503	103	0,8554	103	0,8614	107	0,8671	107
20	0,8418	205	0,8466	207	0,8522	215	0,8579	216
30	0,8332	310	0,8379	313	0,8432	324	0,8486	327
40	0,8246	417	0,8290	424	0,8342	436	0,8394	441
50	0,8160	527	0,8203	534	0,8251	550	0,8300	558
60	0,8074	639	0,8117	646	0,8161	666	0,8209	676
70	0,7990	752	0,8030	761	0,8070	787	0,8118	798
80	0,7904	868	0,7941	882	0,7980	909	0,8022	925
90	0,7818	988	0,7853	1004	0,7889	1036	0,7930	1051
100	0,7730	1112	0,7765	1130	0,7799	1163	0,7836	1183

$T$  $9T + 1N$  $8T + 2N$  $7T + 3N$ 

$t$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$
0°	0,8821	1,0000	0,9431	1,0000	0,9610	1,0000	1,0036	1,0000
10	0,8725	108	0,9335	103	0,9515	100	0,9939	98
20	0,8631	218	0,9241	206	0,9421	201	0,9840	199
30	0,8535	333	0,9146	312	0,9328	302	0,9741	303
40	0,8441	448	0,9051	420	0,9236	406	0,9643	407
50	0,8347	565	0,8956	530	0,9142	512	0,9544	515
60	0,8251	689	0,8861	643	0,9050	619	0,9445	627
70	0,8157	812	0,8767	757	0,8956	730	0,9346	738
80	0,8063	940	0,8671	876	0,8862	844	0,9248	853
90	0,7966	1071	0,8577	996	0,8770	958	0,9150	970
100	0,7872	1204	0,8481	1120	0,8677	1075	0,9051	1090

 $6T + 4N$  $5T + 5N$  $4T + 6N$  $3T + 7N$ 

$t$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$
0°	1,0119	1,0000	1,0463	1,0000	1,0789	1,0000	1,1167	1,0000
10	1,0023	96	1,0369	92	1,0694	89	1,1069	89
20	0,9931	190	1,0273	186	1,0599	180	1,0971	179
30	0,9837	286	1,0177	281	1,0503	272	1,0873	270
40	0,9746	384	1,0083	378	1,0409	365	1,0777	363
50	0,9651	485	0,9988	476	1,0314	461	1,0680	457
60	0,9558	587	0,9893	577	1,0217	560	1,0581	555
70	0,9463	694	0,9797	681	1,0121	659	1,0483	652
80	0,9369	801	0,9703	784	1,0026	760	1,0387	751
90	0,9275	910	0,9607	891	0,9932	864	1,0290	853
100	0,9181	1021	0,9511	1000	0,9838	968	1,0191	959

$2T + 8N$  $1T + 9N$  $N$ 

$t$	$s$	$v$	$s$	$v$	$s$	$v$
0°	1,1486	1,0000	1,1871	1,0000	1,2221	1,0000
10	1,1389	85	1,1772	84	1,2121	83
20	1,1292	172	1,1674	169	1,2021	166
30	1,1194	261	1,1579	253	1,1921	251
40	1,1097	351	1,1481	341	1,1821	338
50	1,1000	443	1,1383	429	1,1721	426
60	1,0901	538	1,1285	520	1,1621	516
70	1,0803	633	1,1186	612	1,1521	607
80	1,0707	728	1,1090	705	1,1421	700
90	1,0610	826	1,0993	800	1,1321	795
100	1,0513	926	1,0894	898	1,1221	891

Diese Arbeit ist im Jahre 1915 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.

---



---

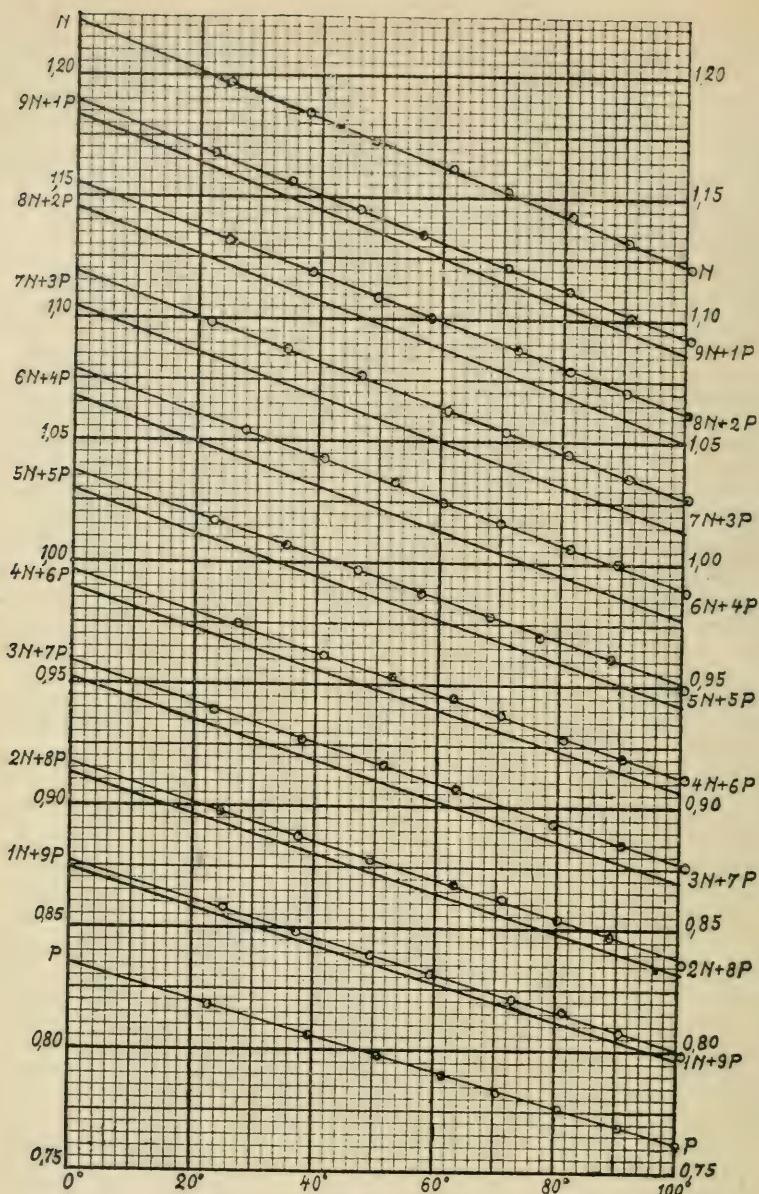


Fig. 1.

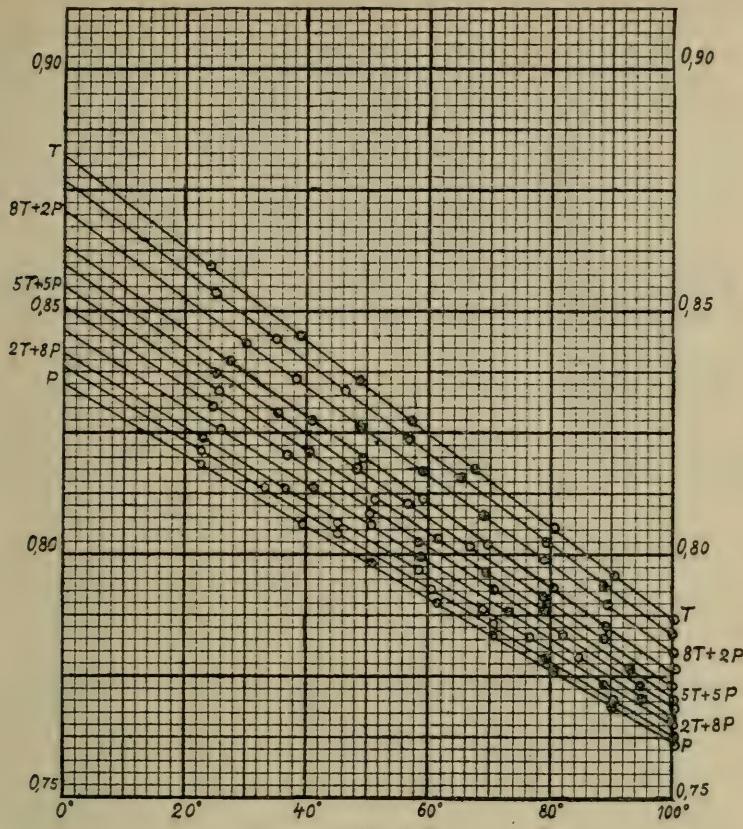


Fig. 2

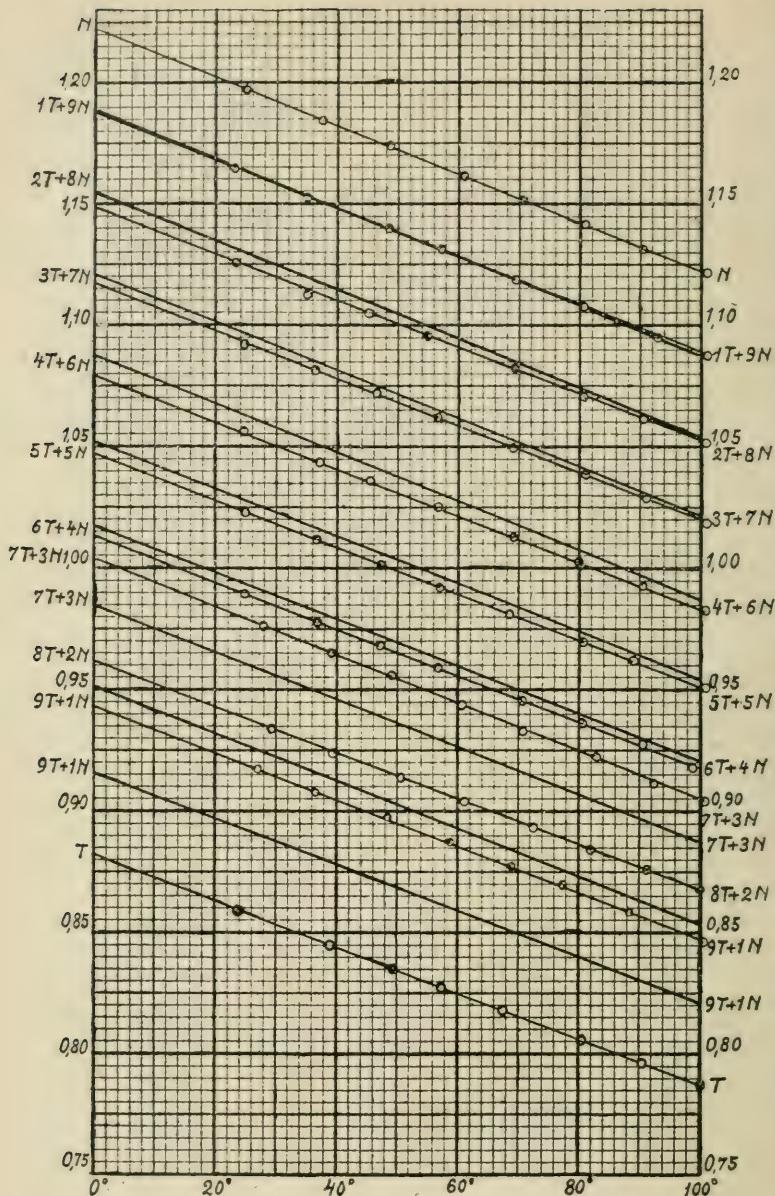


Fig. 3.

# Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Kupfer- und Zinksulphatlösungen

von

HERMAN SUOMINEN.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 38).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Zweck der Arbeit war die Bestimmung der Dichten (und relativen Volumina) von verschiedenen konzentrierten Wasserlösungen von Kupfer- und Zinksulphat bei Temperaturen zwischen 0° und 100° C. Man erhielt reine Salze durch Krystallisation der vorhandenen und zwar von den Zusammensetzungen  $Cu SO_4 + 5 H_2O$  und  $Zn SO_4 + 7 H_2O$ . Aus denselben wurden  $2n$ ,  $\frac{3}{2}n$ ,  $1n$ ,  $\frac{1}{2}n$ ,  $\frac{1}{4}n$  und  $\frac{1}{10}n$  normale Lösungen beider Salze zubereitet.

Die Bestimmungen geschahen sowohl mit Pyknometer wie mit KOPPS Dilatometer. Das Pyknometer war eine Flasche von etwa 25 cm<sup>3</sup> Inhalt, in deren Mund ein Glasrohr von etwa 8 cm Länge und 1 mm<sup>2</sup> innerem Querschnitt angebracht war. Das Dilatometer wurde besonders für den Zweck gebaut und bestand aus einer etwa 8 cm<sup>3</sup> grossen Flasche mit einem daran befestigten etwa 30 cm langen Glasrohr von ung. 1 mm<sup>2</sup> innerem Querschnitt. Das Rohr wurde mit Quecksilber kalibriert, mit Verwendung einer etwa 1,5 cm langen Kolonne, und in 10 mm<sup>3</sup> grosse Stücke eingeteilt. Es erwies sich als sehr homogen.

Die Wärmeausdehnung des Pyknometers und des Dilatometers wurden durch Wägung mit Quecksilber bei zwei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Es ergab sich für das Pyknometer

Gewicht des Pyknometers voll Quecksilber bei 15.6° C	352,622 g
»      »      »      »      »      » 99.0° C	347,951 »
»      »      »      leer      »      »	13,034 »

und hieraus mit Anwendung einer genügend genauen linearen Form der Ausdehnungsgleichung das Volumen  $v_p$  des Pyknometers

$$(1) \quad v_p = 25,047 + 0,00034(t - 15,6) \text{ cm}^3.$$

Das Dilatometer wog voll Quecksilber 172,487 g, leer 65,623 g, und zeigte bei 20° C die Ablesung —2, bei 97,3° C die Ablesung + 97. Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers ist also 99 cm<sup>3</sup>, gegen die entsprechende wahre 107 cm<sup>3</sup>, somit die Ausdehnung des Dilatometers zwischen den beiden Temperaturen 8 cm<sup>3</sup>. Man berechnet hieraus mit einer linearen Gleichung als Volumen  $v_d$  des Dilatometers

$$(2) \quad v_d = 7,892 + 0,00018(t - 20) \text{ cm}^3.$$

Die Lösungen der Salze wurden in einem Oelbade erwärmt, das aus zwei Dekantergläsern von ungefähr 8 und 9 cm Durchmesser gebildet war. Zwischen beiden befand sich Oel, im inneren Glase destilliertes Wasser. Das Bad, worin das Pyknometer, das Dilatometer und ein in Zehntel Grade geteiltes Thermometer eingesetzt waren, wurde mit einer Gasflamme derart erwärmt, dass man beim Annähern an die gewünschte Temperatur die Flamme verminderte, kurz nachher ein Stillstehen und dann ein langsames Fallen der Temperatur erhielt. Die Maximitemperatur des Bades ergab sich bis auf 0.1° C genau, jedoch können die Temperaturen der Flüssigkeit im Pyknometer und im Dilatometer hiervon etwas abweichen. Einer Temperaturänderung von 1° entsprach im Mittel eine Volumenänderung von über 1 mm<sup>3</sup> im Dilatometer und eine Gewichtsänderung von mehr wie 3 mg im Pyknometer. Es genügte deshalb die Gewichte bis auf 1 mg und die Dilatometervolumina bis auf 1 mm<sup>3</sup> abzulesen.

Bei den Temperaturen nahe 100° ergaben sich Schwierigkeiten, indem das Oel des Bades unruhig wurde. Ich bin deshalb nicht zu höheren Temperaturen als bis nahe 90° gegangen.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Es bezeichnet  $v_p$  das mittelst des Pyknometers,  $v_d$  das mittelst des Dilatometers bestimmte Volumen,  $v$  das relative Volumen in Bezug auf das Volumen bei 0° gleich 1 gesetzt und zwar als Mittel aus des beiden

Bestimmungen von  $v_p$  und  $v_d$ ,  $p_p$  das Gewicht der Lösung im Pyknometer, ferner  $d$  die Dichte der Lösung bei der betreffenden Temperatur, wobei also  $vd$  eine Konstante für jede Lösung und Konzentration ist, schliesslich  $p_d$  das Gewicht der Lösung im Dilatometer. Die Pyknometer- und Dilatometerbestimmungen gaben sehr gut übereinstimmende Werte.

Tab. I a.  $2 n Cu SO_4$ -Lösung.Tab. I b.  $\frac{3}{2} n Cu SO_4$ -Lösung.

$t$	$p_p$ g	$vd$ cm <sup>3</sup>	$v$	$d$	$t$	$p_p$ g	$vd$ cm <sup>3</sup>	$v$	$d$
0.0°	28.796	7.876	1.0000	1.1503	0.0°	27.944	7.879	1.0000	1.1159
10.7	28.748	7.892	1.0019	1.1471	12.7	27.896	7.895	1.0021	1.1136
20.7	28.674	7.916	1.0047	1.1449	20.1	27.836	7.916	1.0045	1.1113
32.6	28.548	7.957	1.0095	1.1395	32.3	27.724	7.948	1.0087	1.1064
40.0	28.465	7.978	1.0126	1.1369	41.0	27.635	7.978	1.0124	1.1024
50.1	28.314	8.015	1.0177	1.1303	51.0	27.508	8.015	1.0170	1.0974
59.3	28.177	8.058	1.0230	1.1245	61.0	27.365	8.056	1.0223	1.0915
71.4	27.984	8.120	1.0305	1.1169	75.4	27.126	8.126	1.0313	1.0821
79.0	—	8.155	1.0354	1.1112	87.5	26.940	—	1.0386	1.0745
85.0	27.748	—	1.0390	1.1068					

$v_p^o = 25.042 \text{ cm}^3$ ,

$pd = 9.062 \text{ g}$

$v_p^o = 25.042 \text{ cm}^3$ ,

$pd = 8.792 \text{ g}$

Tab. I c.  $1 n Cu SO_4$ -Lösung.Tab. I d.  $\frac{1}{2} n Cu SO_4$ -Lösung.

$t$	$p_p$ g	$vd$ cm <sup>3</sup>	$v$	$d$	$t$	$p_p$ g	$vd$ cm <sup>3</sup>	$v$	$d$
0.0°	27.081	7.886	1.0000	1.0816	0.0°	26.059	7.888	1.0000	1.0408
9.6	27.057	7.896	1.0012	1.0804	9.5	26.044	7.894	1.0008	1.0401
21.7	26.978	7.921	1.0043	1.0770	20.0	25.996	7.910	1.0027	1.0380
30.0	26.916	7.942	1.0068	1.0743	30.6	25.906	7.939	1.0060	1.0342
42.1	26.769	7.987	1.0125	1.0682	39.3	25.825	7.962	1.0095	1.0310
50.7	26.675	8.018	1.0163	1.0643	52.2	25.664	8.009	1.0158	1.0247
63.1	26.546	8.065	1.0224	1.0585	67.5	25.476	8.062	1.0230	1.0175
73.0	26.395	8.121	1.0281	1.0523	71.0	25.411	8.090	1.0260	1.0144
85.2	26.178	—	1.0356	1.0442					

$v_p^o = 25.042 \text{ cm}^3$ ,

$pd = 8.531 \text{ g}$

$v_p^o = 25.042 \text{ cm}^3$ ,

$pd = 8.211 \text{ g}$

Tab. I e.  $\frac{1}{4}n Cu SO_4$ -Lösung.Tab. I f.  $\frac{1}{10}n Cu SO_4$ -Lösung.

<i>t</i>	<i>p<sub>p</sub></i> g	<i>vd</i> cm <sup>3</sup>	<i>v</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>p<sub>p</sub></i> g	<i>vd</i> cm <sup>3</sup>	<i>v</i>	<i>d</i>
0.0°	25.593	7.888	1.0000	1.0221	0.0°	25.288	7.885	1.0000	1.0100
10.0	25.579	7.894	1.0008	1.0213	9.3	25.284	7.889	1.0004	1.0096
22.2	25.532	7.909	1.0027	1.0194	21.2	25.236	7.905	1.0024	1.0076
33.0	25.445	7.937	1.0063	1.0157	32.2	25.166	7.929	1.0054	1.0046
41.2	25.361	7.960	1.0094	1.0126	43.4	25.074	7.960	1.0093	1.0007
51.6	25.260	8.004	1.0143	1.0077	50.4	24.993	7.987	1.0126	0.9973
64.0	25.109	8.055	1.0207	1.0014	59.8	24.874	8.028	1.0178	0.9924
71.9	24.981	8.086	1.0253	1.9969	73.4	24.762	8.087	1.0252	0.9853
81.4	24.771	—	1.0343	1.9881	83.2	24.534	—	1.0318	0.9787
$v_p^0 = 25.042 \text{ cm}^3, \quad pd = 8.063 \text{ g.}$					$v_p^0 = 25.042 \text{ cm}^3, \quad pd = 7.965 \text{ g.}$				

Tab. II a.  $\frac{2}{3}n Zn SO_4$ -Lösung. Tab. II b.  $\frac{3}{2}n Zn SO_4$ -Lösung.

<i>t</i>	<i>p<sub>p</sub></i> g	<i>vd</i> cm <sup>3</sup>	<i>v</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>p<sub>p</sub></i> g	<i>vd</i> cm <sup>3</sup>	<i>v</i>	<i>d</i>
0.0°	28.853	7.872	1.0000	1.1518	0.0°	27.973	7.885	1.0000	1.1173
10.3	28.817	7.885	1.0016	1.1500	9.8	27.936	7.897	1.0015	1.1156
21.0	28.730	7.908	1.0046	1.1464	23.0	27.847	7.926	1.0051	1.1117
32.1	28.631	7.940	1.0085	1.1422	31.9	27.771	7.949	1.0080	1.1085
41.0	28.506	7.972	1.0128	1.1372	42.6	27.648	7.986	1.0127	1.1034
51.1	28.407	8.012	1.0175	1.1330	50.0	27.563	8.012	1.0158	1.0999
59.5	28.281	8.052	1.0221	1.1271	60.0	27.427	8.054	1.0211	1.0942
73.5	28.041	8.113	1.0303	1.1180	76.0	27.196	8.133	1.0306	1.0842
81.4	27.901	—	1.0356	1.1129	87.0	27.000	—	1.0374	1.0769
$v_p^0 = 25.042 \text{ cm}^3, \quad pd = 9.061 \text{ g.}$					$v_p^0 = 25.042 \text{ cm}^3, \quad pd = 8.811 \text{ g.}$				

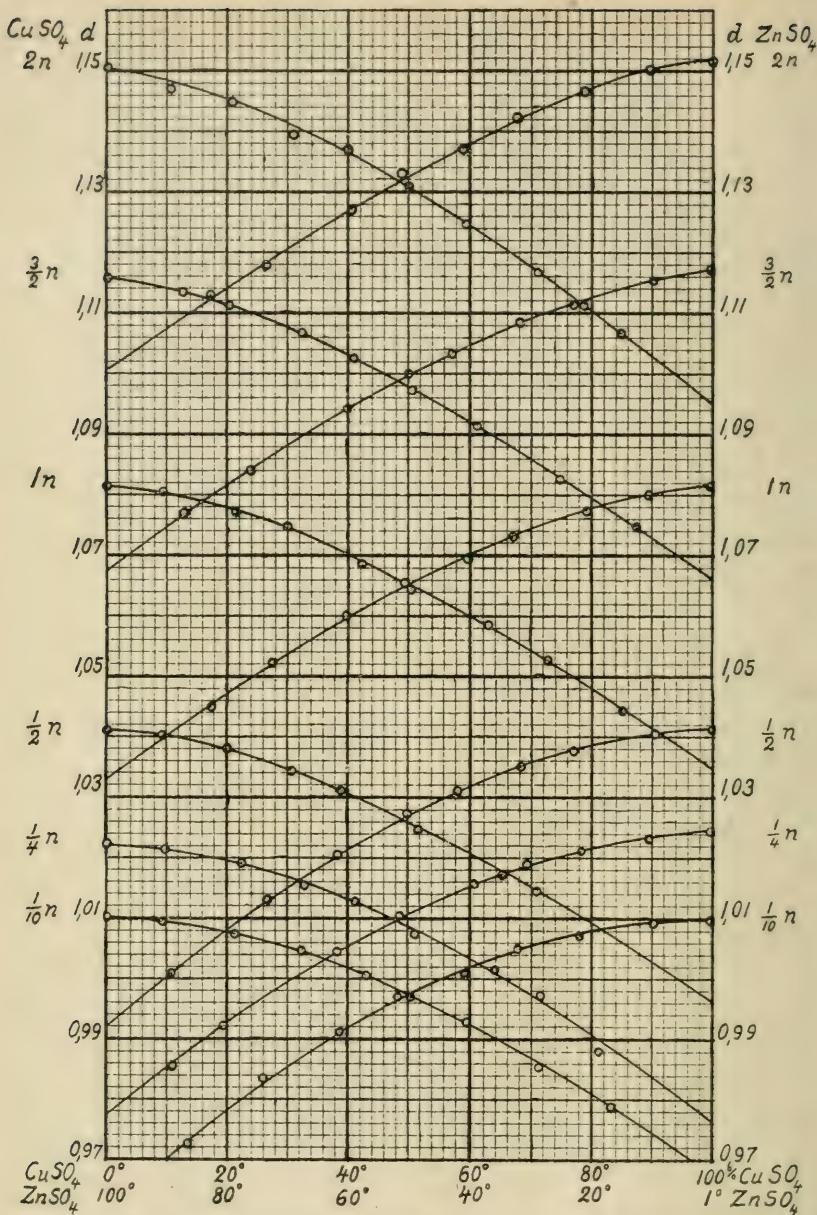
Tab. II c.  $1n \text{Zn SO}_4$ -Lösung. Tab. II d.  $\frac{1}{2}n \text{Zn SO}_4$ -Lösung.

<i>t</i>	<i>pp g</i>	<i>vd cm<sup>3</sup></i>	<i>v</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>pp g</i>	<i>vd<sub>t</sub> cm<sup>3</sup></i>	<i>v</i>	<i>d</i>
0.0°	27.079	7.888	1.0000	1.0815	0.0°	26.065	7.879	1.0000	1.0412
10.4	27.046	7.900	1.0015	1.0799	9.9	26.047	7.886	1.0009	1.0404
20.5	26.986	7.917	1.0037	1.0775	23.0	25.993	7.907	1.0035	1.0377
33.3	26.876	7.950	1.0080	1.0729	31.9	25.903	7.931	1.0061	1.0349
40.1	26.811	7.975	1.0109	1.0698	41.7	25.821	7.962	1.0103	1.0308
50.5	26.706	8.011	1.0152	1.0657	50.0	25.725	7.989	1.0139	1.0270
60.2	26.561	8.049	1.0204	1.0599	61.5	25.571	8.041	1.0203	1.0205
72.4	26.391	8.112	1.0277	1.0523	73.5	25.392	8.099	1.0277	1.0132
82.2	26.229	8.161	1.0363	1.0452	89.0	25.085	—	1.0401	1.0007
$vp^o = 25.042 \text{ cm}^3$ ,					$pd = 8.531 \text{ g}$ .				
$vp^o = 25.042 \text{ cm}^3$ ,					$pd = 8.207 \text{ g}$ .				

Tab. II e.  $\frac{1}{4}n \text{Zn SO}_4$ -Lösung. Tab. II f.  $\frac{1}{10}n \text{Zn SO}_4$ -Lösung.

<i>t</i>	<i>pp g</i>	<i>vd cm<sup>3</sup></i>	<i>v</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>pp g</i>	<i>vd cm<sup>3</sup></i>	<i>v</i>	<i>d</i>
0.0°	25.654	7.884	1.0000	1.0242	0.0°	25.287	7.888	1.0000	1.0098
10.5	25.638	7.890	1.0007	1.0235	9.8	25.277	7.892	1.0005	1.0094
21.7	25.588	7.908	1.0030	1.0212	21.8	25.227	7.909	1.0025	1.0073
30.6	25.534	7.927	1.0053	1.0189	32.0	25.168	7.929	1.0033	1.0045
39.5	25.462	7.949	1.0082	1.0159	40.6	25.079	7.961	1.0081	1.0008
51.3	25.336	7.999	1.0138	1.0103	51.8	24.989	7.994	1.0131	0.9969
61.8	25.180	8.042	1.0198	1.0043	61.2	24.848	8.041	1.0190	0.9910
80.3	24.966	8.119	1.0292	0.9952	74.0	24.671	8.103	1.0267	0.9836
89.0	24.710	—	1.0392	0.9856	86.2	24.377	—	1.0386	0.9723
$vp^o = 25.042 \text{ cm}^3$ ,					$pd = 8.073 \text{ g}$ .				
$vp^o = 25.042 \text{ cm}^3$ ,					$pd = 7.966 \text{ g}$ .				

Die Curven in der beigegebenen Tafel stellen die Dichten der verschiedenen konzentrierten Lösungen als Function der Temperatur dar. Man sieht, dass weder Dichte noch Volumen durch lineare Gleichungen in Bezug auf *t* wiedergegeben werden können, dagegen könnte man passende parabolische Ausdrücke ausrechnen, was ich jedoch nicht gethan. Frühere Bestimmungen der Wärmeausdehnung von Lösungen aus Kupfer- oder Zinksulphat habe ich nicht in der Literatur gefunden.



Die Arbeit ist im Frühjahr 1916 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.

# Bestimmung der spezifischen Wärme und des spezifischen Gewichtes einiger Minerale

von

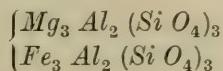
ANNA DANNHOLM.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 39).

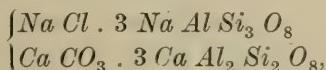
(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Die untersuchten Minerale waren Marmor, Quarz, Feldspat, Granat, Skapolit und Zopfstein (täljsten). Die chemische Formel des Marmors ist  $Ca CO_3$ , des Quarzes  $Si O_2$ , des Feldspats  $K Al Si_3 O_8$ . Der Granat mit der Zusammensetzung



ist eine isomorphe Mischung der beiden zu der Granatgruppe gehörenden Minerale, welche durch die verschiedenen Formeln dargestellt sind. Die chemische Formel des Skapolits ist



und somit ist auch er eine Mischung von zwei zur Skapolitgruppe gehörenden Minerale. Schliesslich ist der Zopfstein eine Mischung aus Talk,  $H_2 Mg_3 Si_4 O_{12}$  und Klorit.

2. Die Minerale wurden zum Zwecke der Bestimmung sowohl der spez. Wärme wie des spez. Gewichtes zerkleinert und durch vier verschiedene Siebe, mit Maschengrössen entsprechend den Abständen 0.5 mm, 1 mm, 2.5 mm und 3.5 mm zwischen den Metalldrähten, gesiebt. Es wurde in der Weise Pulver von drei verschiedenen Korngrössen erhalten und zwar bei N:o I von 0.5—1 mm, bei N:o II von 1—2.5 mm und bei N:o III von 2.5—3.5 mm Korngrösse. Vor den Versuchen wurden die Minerale in einem Exsiccator getrocknet.

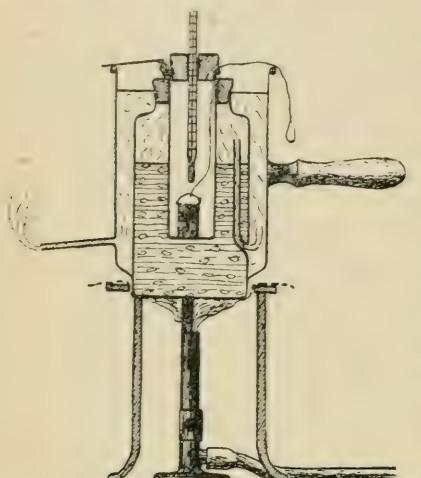


Fig. 1.

Wänden versehenen äusseren Kupferzyylinder befindet sich Wasser, das zum Kochen gebracht wird. Ein innerer Zylinder wird in den äusseren hineingehängt und von einem Kork getragen. In der Mündung des inneren Zylinders sitzt ein Kork, der ein in denselben hineinragendes Thermometer trägt, das mit dem Beckmannthermometer verglichen worden ist. Bei den Versuchen kommt das in einem Korb aus dünnem Kupferblech sich befindende Mineral in den inneren Zylinder hinein und wird durch einen Kokonfaden getragen. Der Korb mit dem Mineral wurde noch eine halbe Stunde, nachdem die Temperatur konstant geworden, in dem Erwärmungsapparat gelassen. Während das Kochen vorschging wurde etwa 240 g Wasser im Kalorimeter abgewogen und dessen Temperatur mit Zwischenzeiten von 20 Sek. einige Minuten beobachtet, vor dem der Korb mit dem Mineral eingeführt wurde. Dann

3. Bei der Bestimmung der spez. Wärmen benutzte ich die Mischungsmethode und zwar ein von der Firma FRITZ KÖHLER in Leipzig geliefertes vorzügliches Wasserkalorimeter, das in einer Arbeit von Herrn A. STÄHLBERG<sup>1)</sup> abgebildet und näher beschrieben ist, nur das hier das obere Gefäß in Wegfall kommt, das man bei der Bestimmung von Verdünnungswärmen nötig hat. Die Temperatur des Kalorimeters wurde mit einem Beckmannthermometer abgelesen, das Hundertstel Grade zeigte.

Den Erwärmungsapparat zeigt die Fig. 1. In einem mit doppelten

<sup>1)</sup> Öfvers. af Finska Vet. Soc:s förh. Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 17.

wurde der Kochapparat dem Kalorimeter möglichst nahe gebracht — als Schutz zwischen beiden befand sich eine Asbestscheibe — der kleine Korb gehoben und möglichst schnell in das Kalorimeter eingesenkt, 20 Sek. nach der letzten Temperaturablesung. Alsdann wurde die Temperatur des Kalorimeters wieder mit Intervallen von 20 Sek. abgelesen, während das Wasser umgerührt wurde, bis die Temperatur ihr Maximum erreicht hatte und weiter bis sie so gesunken war, dass die Temperaturverminderung konstant blieb, so dass angenommen werden konnte, dass ein vollständiger Temperaturausgleich zwischen dem Mineral und dem Kalorimeter stattgefunden hatte. Die Temperatur  $\Theta$  des Kochpunktes wurde in dem Augenblick abgelesen, wann das Mineral aus dem Erwärmungsapparat herausgenommen wurde, und gleich nachher wurde dieser Apparat wieder entfernt. Die Anfangstemperatur des Wassers lag ungefähr  $1.5^{\circ}$  unter der Temperatur des Zimmers und die Endtemperatur war nahe ebenso viel höher wie die Zimmertemperatur.

4. Die spez. Wärme wurde aus der REGNAULT'schen Gleichung

$$(1) \quad c_{\vartheta_n, \Theta} = \frac{(M + A) [(\vartheta_n + \Sigma v) - \vartheta_0]}{m [\Theta - (\vartheta_n + \Sigma v)]} - \frac{a}{m}$$

berechnet, worin  $M$  das Gewicht des Wassers,  $m$  des Minerals,  $A$  der gesammte Wasserwert des Kalorimeters, Umrührers und Thermometers,  $a$  der Wasserwert des Korbes sind, und die beobachteten Kalorimeter-temperaturen betragen

$t_0, t_1, t_2, \dots, t_m$  vor dem Einsenken des Substanzen,

$\mathfrak{F}_0, \mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots, \mathfrak{F}_n$  nach » » » » »

$T_0, T_1, T_2, \dots, T_n$  nach dem Temperaturausgleich zwischen

Kalorimeter und Substanz, ferner angenommen

$$t_0 - t_1 = t_1 - t_2 = \dots = t_{m-1} - t_m = v, \\ T_0 - T_1 = T_1 - T_2 = \dots = T_{r-1} - T_r = v'.$$

Die Temperatur  $\vartheta_0$  des Kalorimeters im Augenblick der Eisenkung der Substanz wird nicht beobachtet, sondern aus der Gleichung

$$(2) \quad \vartheta_0 = t_m + \frac{t_m - t_0}{m}$$

berechnet.

Als die Temperatur des Kalorimeters von  $\vartheta_0$  auf  $\vartheta_1$  wächst, verursacht die Wärmestrahlung und Leitung von aussen einen Temperaturzuwachs, der gleich

$$v_1 = a \left( \frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2} - x \right)$$

gesetzt werden kann, wo  $x$  die Temperatur des Zimmers und  $a$  eine zu bestimmende Konstante sind. In dem folgenden Zeitintervall ist die aus derselben Ursache herrührende Temperaturänderung des Kalorimeters

$$v_2 = a \left( \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} - x \right).$$

Summiert man  $v_1, v_2, \dots, v_n$ , so gibt

$$(3) \quad \Sigma v = a \left( \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_1 + \vartheta_2 + \dots + \vartheta_{n-1} - nx \right)$$

die Korrektion, die zu  $\vartheta_n$  hinzugefügt werden muss, um den Einfluss der Umgebung zu eliminieren. Die Konstanten  $a$  und  $x$  werden auf folgende Weise bestimmt. Sei

$$(4) \quad \tau = \frac{t_0 + t_1 + \dots + t_m}{1 + m}$$

die mittlere Temperatur des Kalorimeters, vordem die Substanz hineingesenkt wurde, so kann die Temperaturänderung durch äusseren Einfluss gleich

$$v = a (\tau - x)$$

genommen werden. Ebenso erhält man aus den  $T$ -Werten nach dem Temperaturausgleich, mit

$$(5) \quad \tau' = \frac{T_0 + T_1 + \dots + T_r}{1 + r},$$

$$v' = a (\tau' - x).$$

Alsdann ist

$$a = \frac{v' - v}{\tau' - \tau}$$

und

$$-ax = v - \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \tau$$

und es ergibt sich aus (2)

$$(6) \quad \Sigma v = nv + \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \left( \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_1 + \vartheta_2 + \dots + \vartheta_{n-1} - n\tau \right),$$

worin rechts

$$(7) \quad v = \frac{t_0 - t_m}{m} \text{ und } v' = \frac{T_0 - T_r}{r}$$

genommen wird. Die Temperaturkorrektion nach der Gleichung (6) kann somit auf Grund der durch Beobachtungen bestimmten Ausdrücke (4), (5) und (7) ermittelt werden. Es werde hier ein Beispiel, das sich auf Quarz II bezieht, angeführt, wobei zu bemerken ist, dass die Temperaturbeobachtungen anfangs mit der Zwischenzeit 1 Minute geschehen konnten, nachher aber immer nach 20 Sekunden vorgenommen wurden.

	Temp. beob.	Temp. ber.	Diff.
$t_0 = 0.80$	$T_0 = 3.445$	3.445	0.0
$t_3 = 0.815$	$T_1 = 3.44$	3.4404	+ 0.004
$t_6 = 0.83$	$T_2 = 3.435$	3.4358	+ 0.008
$\vartheta_9 = 0.84$	$T_3 = 3.43$	3.4312	+ 0.012
$t_{12} = 0.85$	$T_4 = 3.425$	3.4266	+ 0.0016
$\vartheta_0$	$T_5 = 3.42$	3.422	+ 0.002
$\vartheta_1 = 1.50$	$T_6 = 3.415$	3.4174	+ 0.0024
$\vartheta_2 = 2.40$	$T_7 = 3.41$	3.4128	+ 0.0028
$\vartheta_3 = 2.90$	$T_8 = 3.405$	3.4082	+ 0.0032
$\vartheta_4 = 3.10$	$T_9 = 3.40$	3.4036	+ 0.0036
$\vartheta_5 = 3.22$	$T_{10} = 3.40$	3.3990	- 0.001
$\vartheta_6 = 3.33$	$T_{11} = 3.395$	3.3944	- 0.0006
$\vartheta_7 = 3.40$	$T_{12} = 3.39$	3.3898	- 0.002
$\vartheta_8 = 3.42$	$T_{13} = 3.385$	3.3852	+ 0.002
$\vartheta_9 = 3.43$	$T_{14} = 3.38$	3.3806	+ 0.006

$$\begin{array}{l} \vartheta_{10} = 3.445 \\ \vartheta_{11} = 3.45 \\ \vartheta_{12} = 3.45 \\ \vartheta_{13} = 3.45 \\ \vartheta_{14} = 3.45 = \vartheta_n \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} v = \frac{0.80 - 0.85}{12} = -0.0041, \\ v' = \frac{3.445 - 3.38}{14} = 0.0046 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \tau = 0.8270 \\ \tau' = 3.4116 \end{array}$$

$$\vartheta_0 = 0.85 + \frac{0.85 - 0.80}{12} = 0.8541.$$

Mit diesen Werten wird

$$\Sigma v = -0.0574 + \frac{0.0087 \cdot 31.069}{2.5846} = 0.0472$$

und beim Vergleich mit dem Thermometer des Erwärmungsapparates

$$\begin{aligned} \vartheta_0 &= 0.8541 + 16.452 = 17^{\circ}.306, \\ \vartheta_n &= 3.45 + 16.452 = 19^{\circ}.902, \\ \vartheta_n + \Sigma v &= 19^{\circ}.9492. \end{aligned}$$

Die Endtemperatur  $\vartheta_n$  darf nicht zu früh genommen werden; ein später genommener Wert ergibt aber dann fast dieselbe Korrektion, von den direkten Beobachtungsfehlern abgesehen.

5. Durch zehn besondere Versuche mit Wasser wurde als Wasserwert des Kalorimeters, Umrührers und Thermometers

$$A = 15.831 \text{ g}$$

erhalten. Das Gewicht des kleinen Kupferkorbes war 4.541 g und gibt mit  $c = 0.093$  als spez. Wärme des Kupfers den Wasserwert 0.4223 g.

6. Die gemessenen spez. Wärmenden beziehen sich auf ein Temperaturintervall von einer unteren Grenze zwischen  $19.2^{\circ}$  und  $23.4^{\circ}$  C zur Temperatur des kochenden Wassers und sind bezogen auf die spez. Wärme des Wassers zwischen den Grenzen  $16.4^{\circ}$ — $20.4^{\circ}$  C und  $19.2^{\circ}$ — $23.4^{\circ}$  C als Einheit.

Als Probe der Bestimmungen mögen die für Marmor I erhaltenen Zahlen hier mitgeteilt werden. Im allgemeinen wurden 3 bis 5 Messungen mit demselben Pulver ausgeführt.

*Spez. Wärme c des Marmors.*

	<i>m</i>	<i>M</i>	$\Theta$	$\vartheta_0$	$\vartheta_n$	$\Sigma v$	<i>c</i>
Marmor I . . .	34.000	238.928	99.3	18.518	20.84	0.0175	0.21110
» . . .	43.509	246.863	99.3	16.446	19.205	0.0538	0.20280
» . . .	42.512	241.198	98.3	16.064	21.75	0.0435	0.20663

7. Die Resultate sämmtlicher Bestimmungen von spez. Wärm'en der Minerale sind in der Tabelle I enthalten.

Tab. I. *Spezifische Wärme von Mineralen.*

Substanz	Spez. Wärme <i>c</i>	Grösste Abweich. vom Mittel	Substanz	Spez. Wärme <i>c</i>	Grösste Abweich. vom Mittel
Marmor I . . .	0.20680	0.0043	Granat I . . .	0.17796	0.0002
» II . . .	0.20500	0.0007	» II . . .	0.17986	0.0021
» III . . .	0.20520	0.0014	» III . . .	0.18071	0.0008
Feldspat I . . .	0.19100	0.0002	Skapolit I . . .	0.19649	0.0004
» II . . .	0.19089	0.0007	» II . . .	0.19564	0.0007
» III . . .	0.19045	0.0011	» III . . .	0.19551	0.0026
Quarz I . . .	0.19144	0.0014	Zopfstein I . . .	0.21437	0.0014
» II . . .	0.19115	0.0013	» II . . .	0.21695	0.0016
» III . . .	0.19093	0.0020	» III . . .	0.21550	0.0007

8. Ausser den spezifischen Wärm'en wurden auch die spezifischen Gewichte derselben in Pulverform gebrachten Minerale bestimmt, und zwar mit einem dem PAALZOW'schen ziemlich ähnlichen Volumenometer, das hier nicht näher beschrieben werden soll. Mit jedem Mineralpulver wurden zehn verschiedene Bestimmungen ausgeführt, deren Mittel in der Tabelle II enthalten sind.

Tab. II. *Spezifisches Gewicht von Mineralen.*

Substanz	Volumen	Ge-wicht	Spez. Gew. s	Substanz	Volumen	Ge-wicht	Spez. Gew. s
Marmor I ..	7.670	22.333	2.738	Skapolit I ..	10.805	28.704	2.656
» II ..	4.721	13.037	2.761	» II ..	10.754	29.727	2.764
» III ..	9.562	26.414	2.762	» III ..	10.123	27.622	2.728
Zopfstein I ..	6.017	17.049	2.833	Quarz I ...	10.759	28.581	2.656
» II ..	9.992	28.813	2.882	» II ...	12.221	32.122	2.629
» III ..	10.338	29.909	2.893	» III ...	10.983	28.515	2.596
Feldspat I ..	10.378	26.058	2.511	Granat I ...	8.186	32.567	3.979
» II ..	11.453	28.948	2.527	» II ...	7.941	31.717	3.994
» III ..	11.457	29.179	2.547	» III ...	7.862	31.515	4.008

9. Schliesslich sind in der Tabelle III sowohl die spezifischen Wärmen wie die spezifischen Gewichte der untersuchten Minerale als Mittel der Bestimmungen bei den drei verschieden groben Pulvern zusammengestellt.

Tab. III. *Spez. Wärmen u. spez. Gewichte von Mineralen.*

Substanz	Spez. Wärme	Spez. Gewicht
Zopfstein . . . .	0.21550	2.869
Marmor . . . .	0.20570	2.753
Skapolit . . . .	0.19588	2.716
Quarz . . . .	0.19117	2.627
Feldspat . . . .	0.19078	2.528
Granat . . . .	0.17952	3.994

10. Was die spez. Wärme von verschiedenen groben Pulvern desselben Materials betrifft, fällt sie im allgemeinen grösser aus bei den feineren Pulvern, was eigentlich nicht sein sollte, weil man annehmen müsste, dass die Temperaturkorrektion wegen des schlechten Wärmeleitungsvermögens sich grösser bei den gröberen Pulvern ergeben würde, bei

denen der Temperaturausgleich zwischen Kalorimeter und Mineral längere Zeit beanspruchte. Jedoch konnte ein derartiger Zeitunterschied bei den verschiedenen Pulvern desselben Minerals nicht beobachtet werden, wohl aber bei den verschiedenen Mineralen. Die kürzeste Zeit des Temperaturausgleichs betrug etwa 5 Min., sie stieg bei Marmor und Skapolit zu einem Maximum von 15 Min. Der höhere Wert der spezifischen Wärme der feineren Pulver kann in gewissem Grade von der von REGNAULT beobachteten Wärme-entwicklung abhängen, welche stattfindet, wenn pulverförmige Körper mit Wasser befeuchtet werden.

Beim Zopfstein gab das feinste Pulver die kleinste spez. Wärme. Weil aber der Zopfstein leicht zerkrümmt wird, war es schwierig die kleinsten Körner zu bekommen, sondern wurden diese noch kleiner und kneteten sich an der Oberfläche zusammen, als das Pulver ins Wasser kam, so dass das Wasser nicht die ganze Masse durchdringen konnte. Beim Granat steigt der Wert der spez. Wärme vom feinsten Pulver zum grössten, was damit zusammenhängen kann, dass Granat eine Mischung von zwei verschiedenen Mineralen war und das dunklere leichter zerkrümmt wurde und somit einen grösseren Teil der feineren Pulver ausmachte. Es hat wahrscheinlich eine kleinere spez. Wärme wie das hellere Mineral.

Was das spez. Gewicht betrifft, zeigt das feinste Pulver im allgemeinen den kleinsten Wert auf. Dies ist wahrscheinlich so zu deuten, dass in solchem Pulver unverdünnte Luft zurückgehalten wird und die übrige Luft im Volumenometergefäß dann stärker verdünnt wird, was einen grösseren Volumunterschied und ein kleineres spez. Gewicht nach sich zieht.

Die schwereren Minerale haben oft die grössere spez. Wärme; jedoch ist dies keine allgemeine Regel, und eben Granat bildet hiervon eine glänzende Ausnahme. Bei verschiedenen allotropen Modifikationen desselben Stoffes bildet diese Aussage die sog. RICHARZ'sche Regel, jedoch bildet auch hier z. B. Zinn eine Ausnahme.

11. Frühere Bestimmungen der spez. Wärme von Mineralen sind ausgeführt von vielen Forschern nach der Mischungsmethode (bezeichn. M), der Abkühlungsmethode (bezeichn. A), der Kondensationsmethode (bezeichn. K) und mittelst des Eiskalorimeters (bezeichn. E), so von NEUMANN<sup>1)</sup> (A. und M), REGNAULT<sup>2)</sup>, DE LA RIVE und MORCAT<sup>3)</sup> (A),

<sup>1)</sup> Fortschritte der Min., Krist. u. Petrogr. 1912 II, 259 (vom Jahre 1831).

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 53, 60, 243, 1841.

<sup>3)</sup> Fortschritte der Min. etc. 1912, II, 264. Pogg. Ann. 52, 120, 1841.

P. E. W. ÖBERG<sup>4)</sup> (M), JOLY<sup>5)</sup> (K), A. SELLA<sup>6)</sup> (M), A. BARTOLI<sup>7)</sup> (M), R. ULRICH und E. WOLLNY<sup>8)</sup> (M), H. HECHT<sup>9)</sup> (E), P. LASCHTSCHENKO<sup>10)</sup> (M), RITTER von LIEBENBERG<sup>11)</sup> (M), V. C. LANG und E. WOLLNY<sup>12)</sup> (M).

---

Die hier beschriebene Arbeit wurde im Jahre 1916 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

<sup>4)</sup> Fortschritte der Min. etc. 1912, II, 284.

<sup>5)</sup> Fortschritte der Min. etc. 1912, II, 286; Proc. Roy. Soc. London. 1887, 41, 250.

<sup>6)</sup> Fortschritte der Physik, 1891, II, 370.

<sup>7)</sup> Fortschritte der Physik 1891, II, p. 373.

<sup>8)</sup> Fortschritte der Min. 1912, II, p. 298.

<sup>9)</sup> Ann. d. Physik 14, 1008, 1904.

<sup>10)</sup> Fortschritte der Min. 1913, p. 289.

<sup>11)</sup> Fortschritte der Min. 1913, p. 302.

<sup>12)</sup> Fortschritte der Min. 1913, p. 302.



# Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der spezifischen Wärme von Antimon- Blei-Legierungen

von

J. A. LINNAUORI.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. - N:o 40).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Die Metalle bei den hier zu beschreibenden Versuchen waren gewöhnliche Handelsware, das Antimon in grösseren kristallinischen Stücken, das Blei als dünne gewalzte Bleche. Durch Wägen und Schmelzen wurden 21 verschiedene Legierungen hergestellt, mit etwa von 5 zu 5 Prozent veränderlicher Zusammensetzung, die Metalle selbst einbezogenen. Das Zusammenschmelzen geschah so, dass das schwerer schmelzende Antimon in einem Tontiegel zuerst einige Zeit ein wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde und das Blei dann der flüssigen Masse zugeführt wurde. Der Tiegel wurde tief in den Kohlen des Ofens gehalten um die Oxydation des Bleies möglichst zu verhindern. Durch fleissiges Umrühren mit einem trockenen Holzstab wurde eine gute Mischung der beiden Metalle erreicht.

Für die Bestimmung sowohl des spezifischen Gewichtes wie der spezifischen Wärme war es nützlich die Legierungen in kleinen Stücken zu bekommen; deshalb wurde die geschmolzene Masse durch einen eisernen Sieb gegossen und in Wasser fallen gelassen, so das hagelförmige Stücke entstanden, besonders gut gebildete bei einem höheren Gehalt an Antimon.

Antimon und Blei lösen sich im flüssigen Zustande vollständig in einander und bilden keine Mischkrystalle. Bei langsamem Erkalten erhält man deshalb Legierungen, welche gleichmässig die eutektische Verbindung und die eine Komponente in reinem Zustande enthalten, bei der oben erwähnten schnellen Abkühlung hatten aber die beiden Komponenten keine Zeit sich von einander zu trennen, so dass die festen Hagel als eine homogene Mischung zu betrachten sind.

2. Waren das Antimon und das Blei anfänglich ganz rein gewesen, hätte man sich wohl in Bezug auf die prozentische Zusammensetzung der Legierungen auf die durch Wägen bestimmten Gewichtsverhältnisse verlassen können. Da dies aber nicht der Fall war, wurden sämmtliche Legierungen einer kvantitativen chemischen Analyse unterworfen. Es wurde dabei das Verfahren von AUTENRIETH<sup>1)</sup> befolgt, dass hier der Kürze wegen nicht näher beschrieben werden soll. Die Resultate der Analysen sind in der Tabelle I enthalten.

Tab. I. Zusammensetzung der Pb-Sb-Legierungen nach Analysen.

No	Sb Proz.	Pb Proz.	Diff. von 100 Proz.	No	Sb Proz.	Pb Proz.	Diff. von 100 Proz.
I	0	98.43	1.57	XII	54.53	42.84	2.63
II	4.57	93.37	2.06	XIII	59.31	38.64	2.05
III	9.58	88.33	2.09	XIV	64.43	33.47	2.10
IV	14.60	83.52	1.78	XV	68.90	28.33	2.77
V	18.96	78.76	2.28	XVI	74.61	23.21	2.18
VI	23.77	74.81	1.42	XVII	80.00	18.11	1.89
VII	29.57	68.50	1.93	XVIII	85.16	12.70	2.14
VIII	34.55	63.48	1.97	XIX	90.04	7.64	2.32
IX	39.24	59.30	1.46	XX	96.13	1.11	2.77
X	44.64	53.35	2.01	XXI	97.96	0	2.04
XI	49.49	48.47	2.04				

Die angeschriebenen Differenzen röhren der Hauptsache nach von der Unreinheit der Metalle her. Das Blei erwies sich als etwas reiner als das Antimon, jedoch liegen die Bleimengen verhältnismässig niedriger unter den beabsichtigten wie die Antimonmengen. Die Ursache hierzu muss in der ungleichen Oxydation der beiden Metalle zu suchen sein.

<sup>1)</sup> Quantitative chemische Analyse, 1899, p. 86.

In der Tat weiss man, dass die Anwesenheit von grösseren Antimonmengen die Oxydation des Bleies befördert<sup>1)</sup>.

3. Zur Prüfung dieser Resultate wurden noch ähnliche Analysen von rein mechanischen Mischungen von kleinen Antimon- und Bleistücken, die also nicht zusammengeschmolzen waren, unternommen. Es ergab sich:

Tab. II. *Analysen von Sb-Pb-Mischungen.*

Nr:o	Gewogen		Analysiert		
	Sb g	Pb g	Sb Proz.	Pb Proz.	Diff. von 100 Proz.
1	0.9000	0.1000	90.53	7.49	- 1.98
2	0.7000	0.3000	69.56	28.08	- 2.36
3	0.5000	0.5000	48.98	48.49	- 2.53
4	0.3000	0.7000	29.14	68.42	- 2.44
5	0.1000	0.9000	9.55	88.54	- 1.91

Das Verhalten dieser mechanischen Mischungen war somit innerhalb der Fehler der Analysen dasselbe wie dasjenige der zusammengeschmolzenen Legierungen.

4. Mit Hülfe der Resultate der Analysen konnten die prozentischen Zusammensetzungen der Legierungen jetzt einigermassen korrigiert werden. Hierbei wurde folgendes Verfahren als zweckmässig gefunden. Aus den Analysenresultaten der Tabelle I berechnet man, wie viele Prozente jede in der Tabelle II enthaltene Mischung von jedem Metall in reinem Zustande besitzt. Danach wird die Differenz der so berechneten Prozentzahlen und der in der Tabelle II eingehenden Prozentzahlen gebildet. Man erhält dann die Tabelle III.

Tab. III.

Mischung	Proz. Antimon			Proz. Blei		
	Berechn.	Analysiert	Diff.	Berechn.	Analysiert	Diff.
1	88.16	90.53	- 2.37	9.84	7.49	+ 2.35
2	68.57	69.56	- 0.99	29.53	28.08	+ 1.45
3	48.98	48.98	± 0.00	49.22	48.49	+ 0.73
4	29.39	29.14	+ 0.25	68.90	68.42	+ 0.48
5	9.80	9.55	+ 0.25	88.59	88.54	+ 0.05

<sup>1)</sup> Vergl. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie.

Setzt man jetzt die direkten Gewichtsprozente in der Tab. II, also für *Sb* 90, 70, 50, 30, 10 und für *Pb* 10, 30, 50, 70 und 90 als Abszissen, die Differenzen gemäss der Tabelle III als Ordinaten ab, so erhält man zwei durch je fünf Punkte bestimmte Kurven, denen zwischenliegende Differenzen entnommen werden können. Diesen beiden Kurven entspricht folgende Tabelle IV, aus welcher zwischenliegende Werte analytisch interpoliert werden können.

Tab. IV.

A n t i m o n		B l e i	
Direkter Gew. Proz.	Diff.	Direkter Gew. Proz.	Diff.
5	+ 0.25	5	+ 2.60
10	+ 0.25	10	+ 2.35
15	+ 0.25	15	+ 2.12
20	+ 0.25	20	+ 1.90
25	+ 0.25	25	+ 1.67
30	+ 0.25	30	+ 1.45
35	+ 0.24	35	+ 1.21
40	+ 0.20	40	+ 1.00
45	+ 0.14	45	+ 0.84
50	± 0.00	50	+ 0.73
55	- 0.15	55	+ 0.68
60	- 0.35	60	+ 0.62
65	- 0.65	65	+ 0.55
70	- 0.99	70	+ 0.48
75	- 1.32	75	+ 0.41
80	- 1.64	80	+ 0.30
85	- 1.98	85	+ 0.18
90	- 2.37	90	+ 0.05
95	- 2.69	95	- 0.07

Nimmt man jetzt an, dass die Unterschiede der wahren Prozente an reinen Metallen und der durch die Analysen erhaltenen dieselben wie oben sind, so erhält man die wahre Prozentzahl durch Addition der Differenz nach Tabelle IV zu der entsprechenden durch Analyse erhaltenen Prozentzahl der Tabelle I. Die so berechneten Prozentzahlen gibt die Tabelle V (wahre Prozente).

Tab. V.

Legierung	Wahre Prozente		Mangel	Reduzierte Prozente	
	Antimon	Blei		Antimon	Blei
I	0	98.43	1.57	0	100.0
II	4.82	93.30	1.88	4.9	95.1
III	9.83	88.38	1.79	10.0	90.0
IV	14.85	83.70	1.45	15.1	84.9
V	19.21	79.06	1.73	19.5	80.5
VI	24.02	75.22	0.76	24.2	75.8
VII	29.82	68.98	1.20	30.1	69.9
VIII	34.79	64.03	1.18	35.2	64.8
IX	39.44	59.92	0.64	39.8	60.2
X	44.78	54.03	1.19	45.3	54.7
XI	49.49	49.20	1.31	50.1	49.9
XII	54.38	43.68	1.94	55.5	44.5
XIII	58.92	39.64	1.44	59.8	40.2
XIV	63.78	34.68	1.54	64.8	35.2
XV	67.91	29.78	2.31	69.5	30.5
XVI	73.29	24.87	1.84	74.7	25.3
XVII	78.36	20.01	1.63	79.7	20.3
XVIII	83.18	14.82	2.00	84.9	15.1
XIX	87.67	9.99	2.34	89.8	10.2
XX	93.44	3.71	2.85	96.2	3.8
XXI	97.96	0	2.04	100.0	0

Dasselbe Resultat hätte ohne Analysen so gewonnen werden können, dass man den Gehalt der beiden käuflichen Metalle an reiner Substanz bestimmt hätte und gewogene Mengen beider Bestandteile hiernach zusammengefügt hätte. Dabei wäre aber eine Änderung des Gewichtsverhältnisses der beiden Metalle beim Zusammenschmelzen unbeachtet geblieben.

Die Tabelle V enthält noch sog. reduzierte Prozentzahlen der Legierungen an *Sb* und *Pb*, welche man erhält, wenn man die wahren Prozente in einem solchen Verhältnis vergrössert, dass ihre Summe gleich 100 wird. Dies bedeutet dass ich künftig die Legierung als eine binäre Verbindung von *Sb* und *Pb* betrachte und die Verunreinigungen ganz ausser

Acht lasse, statt mit einer ternären Verbindung von *Sb*, *Pb* und einer unbekannten Komponente zu arbeiten.

5. Die spezifischen Gewichte aller 21 Verbindungen wurden nach der Pyknometermethode ermittelt. Das Pyknometer wurde mit Wasser bis zur Marke gefüllt gewogen und nochmals nach Hinzufügen von etwa 20 bis 25 g der Legierung gewogen. Es sei jenes Gewicht *P*, dieses *P'*, das Gewicht der Legierung *m*, so ist das Gewicht des von der Legierung verdrängten Wassers

$$(1) \quad w = P + m - P'$$

und das spez. Gewicht *s* der Legierung

$$(2) \quad s = \frac{m}{w}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass das spez. Gewicht des Wassers gleich 1 ist. Die Versuche wurden der grösseren Gleichmässigkeit wegen so angestellt, dass die Temperatur des Zimmers gleich 21° gehalten wurde. Multipliziert man dann den Ausdruck (2) mit der Dichte des Wassers bei dieser Temperatur, d. h. 0.99802, so erhält man die wahre Dichte der Legierung.

Man versuchte bei den Experimenten Hagelkörner mit eventuellen inneren Hohlräumen möglichst zu vermeiden, in welcher Beziehung man jedoch nicht vollkommen sicher sein kann.

Mit jeder Legierung wurden drei Bestimmungen ausgeführt, wobei ein Unterschied erst in der zweiten Dezimale zum Vorschein kam. Die Tabelle VI enthält die Mittel aus allen diesen Bestimmungen.

Tab. VI. Spez. Gewicht  $s_{21/4}$  von Antimon-Blei Legierungen.

Legierung	Gew. prozent		Spez. Gewicht $s_{21/4}$		Diff. Proz.
	Sb	Pb	Beob.	Berech.	
I	0	100.0	11.316	—	—
II	4.9	95.1	10.795	10.948	— 1.4
III	10.0	90.0	10.331	10.571	— 2.3
IV	15.1	84.9	9.976	10.229	— 2.5
V	19.5	80.5	9.650	9.950	— 3.1
VI	24.2	75.8	9.247	9.668	— 4.6
VII	30.1	69.9	8.977	9.337	— 4.0
VIII	35.2	63.8	8.819	9.068	— 2.8
IX	39.8	60.2	8.721	8.838	— 1.4
X	45.3	54.7	8.479	8.579	— 1.2
XI	50.1	49.9	8.306	8.365	— 0.7
XII	55.5	44.5	8.169	8.136	+ 0.4
XIII	59.8	40.2	7.878	7.963	— 1.1
XIV	64.8	35.2	7.679	7.770	— 1.2
XV	69.5	30.5	7.507	7.597	— 1.2
XVI	74.7	25.3	7.316	7.415	— 1.3
XVII	79.7	20.3	7.114	7.248	— 1.9
XVIII	84.9	15.1	6.964	7.082	— 1.7
XIX	89.8	10.2	6.852	6.931	— 1.1
XX	96.2	3.8	6.786	6.746	+ 0.6
XXI	100.0	0	6.640	—	—

6. Die Tabelle enthält auch berechnete Werte des spez. Gewichtes. Nimmt man an, dass das Zusammenschmelzen der beiden Metalle ohne Volumänderungen vor sich geht, so gilt für die spez. Volumina die gewöhnliche Mischungsregel

$$(3) \quad v = \frac{p_1 v_1 + p_2 v_2}{p_1 + p_2},$$

worin  $v_1$  und  $v_2$  die spez. Volumina der beiden Komponenten,  $p_1$  und  $p_2$  ihre Prozentzahlen sind. Für das spez. Gewicht  $s$  folgt hieraus

$$\frac{1}{s} = \frac{p_1}{p_1 + p_2} \frac{1}{s_1} + \frac{p_2}{p_1 + p_2} \frac{1}{s_2},$$

d. h.

$$(4) \quad s = \frac{(p_1 + p_2) s_1 s_2}{p_1 s_2 + p_2 s_1}.$$

Diese Gleichung ist der Berechnung in der Tabelle VI zu Grunde gelegt.

Die Differenzen in der Tabelle zeigen, dass die Mischungsregel der spez. Volumina sehr wenig genau erfüllt ist. Die berechneten spez. Gewichte sind mit wenigen Ausnahmen grösser wie die beobachteten, d. h. beim Zusammenschmelzen tritt eine Volumenvergrösserung ein. In der Tat wird die Mischungsregel der Volumina der Legierungen nur ausnahmsweise erfüllt, wie z. B. bei Blei-Zinn-Legierungen<sup>1)</sup>.

7. Die Tabelle VII enthält die spezifischen Volumina  $v$  unserer Legierungen, die Fig. 1 stellt graphisch die spez. Gewichte, die Fig. 2 die spez. Volumina dar.

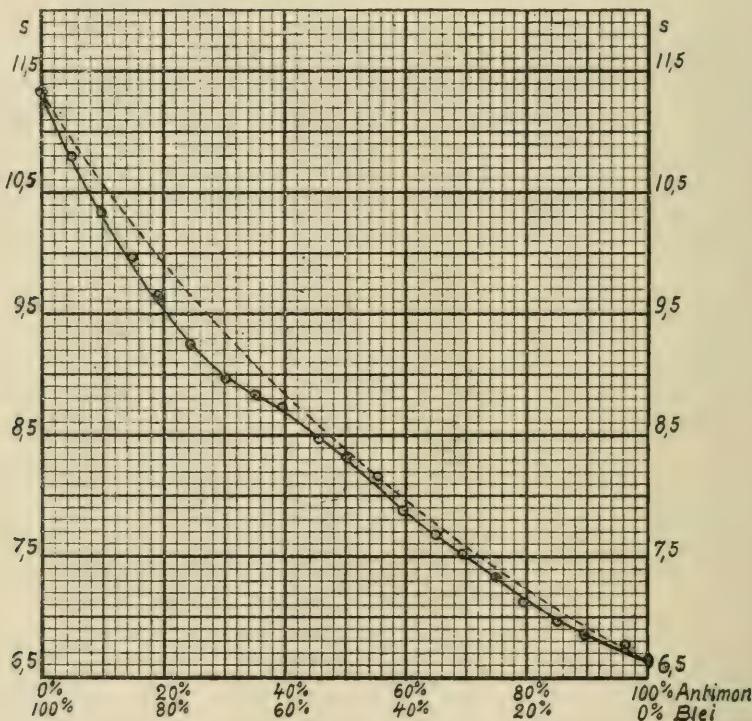


Fig. 1.

<sup>1)</sup> HJ. BROTHERUS und SELIM SUNDELL Öfvers. af Finska Vet. Soc:s förh. Bd LI, 1908—1909. Afd. A. N:o 19.

Tab. VII. Spez. Volumina von Antimon-Blei Legierungen.

Legierung	Gew. Proz.		Spez. Volumen		Diff. Proz.
	Sb	Pb	Beob.	Berechn.	
I	0	100.0	0.0884	—	—
II	4.9	95.1	0.0927	0.0914	+ 1.4
III	10.0	90.0	0.0968	0.0946	+ 2.3
IV	15.1	84.9	0.1002	0.0978	+ 2.4
V	19.5	80.5	0.1036	0.1005	+ 3.0
VI	24.2	75.8	0.1081	0.1035	+ 4.3
VII	30.1	69.9	0.1114	0.1071	+ 3.8
VIII	35.2	64.8	0.1134	0.1103	+ 2.7
IX	39.8	60.2	0.1147	0.1132	+ 1.3
X	45.3	54.7	0.1179	0.1166	+ 1.1
XI	50.1	49.9	0.1204	0.1196	+ 0.7
XII	55.5	44.5	0.1224	0.1229	- 0.4
XIII	59.8	40.2	0.1269	0.1256	+ 1.0
XIV	64.8	35.2	0.1302	0.1287	+ 1.2
XV	69.5	30.2	0.1332	0.1316	+ 1.2
XVI	74.7	25.3	0.1367	0.1349	+ 1.3
XVII	79.7	20.3	0.1406	0.1380	+ 1.8
XVIII	84.9	15.1	0.1436	0.1412	+ 1.6
XIX	89.8	10.2	0.1459	0.1443	+ 1.1
XX	96.2	3.8	0.1474	0.1482	- 0.5
XXI	100.0	0	0.1506	—	—

8. Die spez. Wärmenden Antimon-Blei Legierungen wurden nach der Wasserkalorimettermethode bestimmt. Hierbei wurde das von der Firma FRITZ KOEHLER in Leipzig gelieferte vorzügliche Kalorimeter benutzt, das in einer Arbeit von Herrn A. STÅHLBERG<sup>1)</sup> abgebildet und beschrieben ist, nur dass das obere Kalorimetergefäß hier nicht zur Anwendung kommt. Von den Legierungen wurden 40 bis 60 g abgewogen und in einen kleinen Messingkorb gebracht in einem besonderen Erwärmungsapparat bis nahe 100°C erwärmt. Dieser Apparat ist abgebildet und beschrieben in einer Arbeit von Frau ANNA DANNHOLM<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Öfvers. af Finska Vet. Soc. förh. Bd LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 17.

<sup>2)</sup> Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. I. 9.

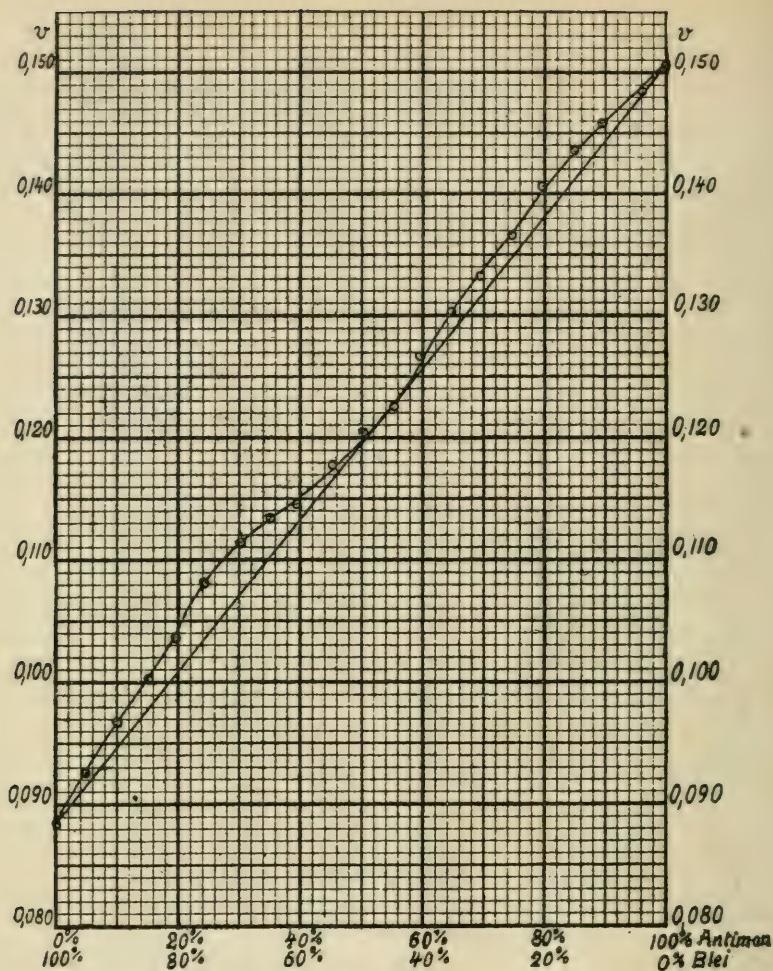


Fig. 2.

In Bezug auf nähere Details verweise ich auf die genannten beiden Arbeiten. Der Wasserdurchfluss des Kalorimeters wurde aus 10 Versuchen gleich 16.28 g gefunden; der Wasserdurchfluss des Messingkorbes, der 7.40 g wog, ergab sich mit der spez. Wärme 0.093 des Messings gleich 0.69 g. Für jede Legierung wurden drei Bestimmungen der spez. Wärme, die hier für das Intervall von etwa 20° C bis 100° C gilt, ausgeführt, die sich mit wenigen Einheiten der vierten Dezimale von einander unterscheiden. Die Resultate sind in der Tabelle VIII zusammengestellt. Sie enthält ausserdem die nach der Mischungsregel

$$(5) \quad c = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2}{p_1 + p_2}$$

berechneten Werte. Die Differenzen zeigen, dass die spezifischen Wärmen der Antimon-Blei Legierungen der Mischungsregel genügen, im Gegensatz zu den spezifischen Gewichten.

Setzt man

$$p = \frac{p_1}{p_1 + p_2} 100,$$

wobei  $p$  die prozentische Menge der Komponente 1 bezeichnet, so erhält man aus (5)

$$(6) \quad c = \frac{p}{100} c_1 + \frac{100 - p}{100} c_2,$$

somit eine lineare Relation

$$(7) \quad c = a + bp$$

zwischen der prozentischen Zusammensetzung der Legierung (der Zahl  $p$ ) und deren spez. Wärme. Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab sich hier

$$(8) \quad c = 0.03109 + 0.0001946 p,$$

und genauer gesagt sind die »berechneten Werte« in der Tabelle VIII nicht aus der Gleichung (5), sondern aus der Gleichung (8) erhalten.

Tab. VIII. Spez. Wärmen von Antimon-Blei Legierungen.

Legierung	Gew. Proz.		Spez. Wärme		Diff. Proz.
	Sb	Pb	Beob.	Berechn.	
I	0	100.0	0.03087	0.03109	- 0.7
II	4.9	95.1	0.03198	0.03204	- 0.2
III	10.0	90.0	0.03267	0.03304	- 1.1
IV	15.1	84.9	0.03381	0.03403	- 0.7
V	19.5	80.5	0.03520	0.03488	+ 0.9
VI	24.2	75.8	0.03606	0.03580	+ 0.7
VII	30.1	69.9	0.03690	0.03695	- 0.1
VIII	35.2	64.8	0.03792	0.03794	- 0.1
IX	39.8	60.2	0.03905	0.03884	+ 0.5
X	45.3	54.7	0.03997	0.03991	+ 0.2
XI	50.1	49.9	0.04106	0.04084	+ 0.5
XII	55.5	44.5	0.04186	0.04189	- 0.1
XIII	59.8	40.2	0.04287	0.04273	+ 0.3
XIV	64.8	35.2	0.04377	0.04370	+ 0.2
XV	69.5	30.5	0.04475	0.04461	+ 0.3
XVI	74.7	25.3	0.04562	0.04563	- 0.0
XVII	79.7	20.3	0.04669	0.04660	+ 0.2
XVIII	84.9	15.1	0.04748	0.04761	- 0.3
XIX	89.8	10.2	0.04851	0.04857	- 0.1
XX	96.2	3.8	0.04958	0.04981	- 0.5
XXI	100.0	0	0.05097	0.05055	- 0.4

9. Die Werte der spez. Wärme der Antimon-Blei Legierungen, wie die Versuche sie ergeben, sind nebst der theoretischen Geraden (8) graphisch dargestellt in der Fig. 3. Ein Fehler durch innere Hohlräume kommt bei den spezifischen Wärm'en nicht in Betracht.

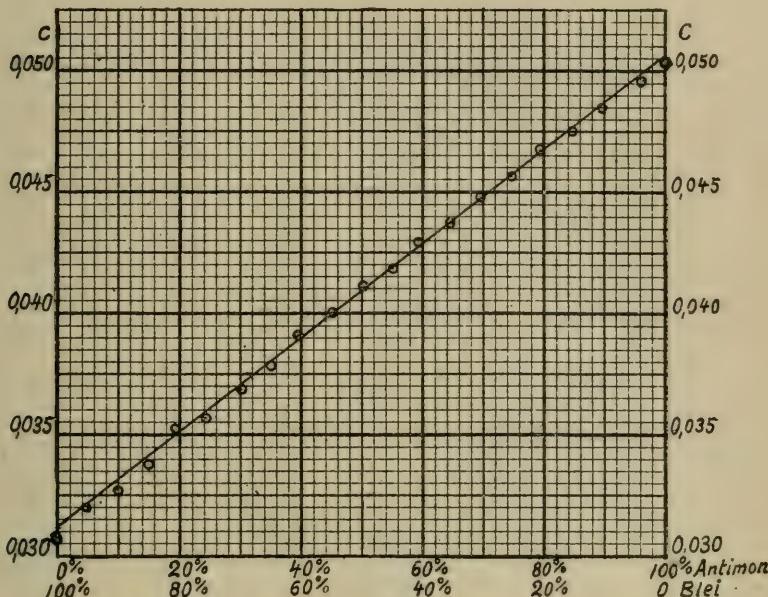
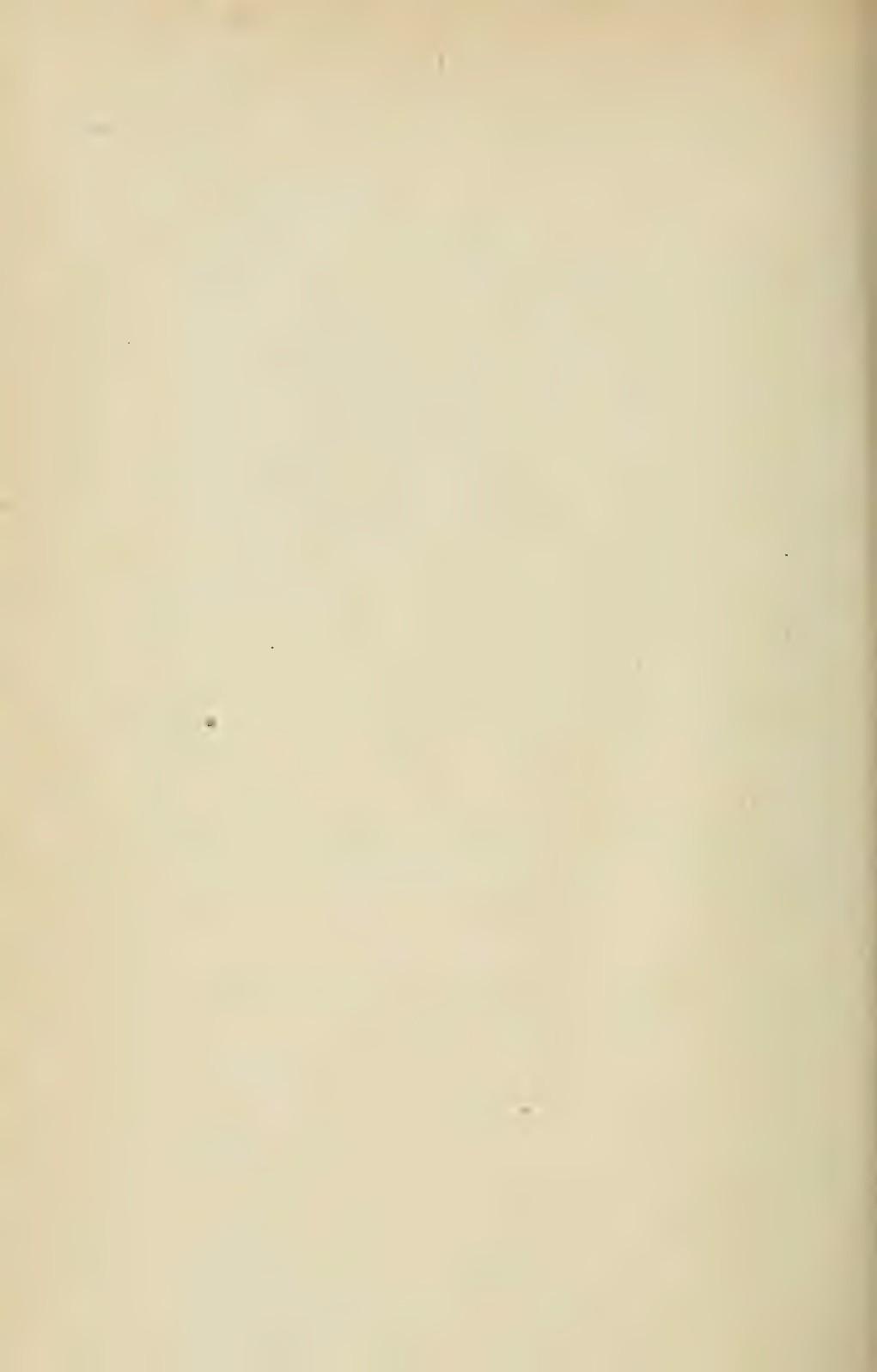


Fig. 3.

10. Frühere Werte von spezifischen Wärm'en von Antimon-Blei Legierungen habe ich nicht angetroffen, ausser einem einzigen Werte bei REGNAULT.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors im Winter 1916 ausgeführt.





# Bestimmung der spezifischen Wärme von Zink- und Zinnamalgamen

von

J. MARTTINEN und J. R. TIIHONEN.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 41.)

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Die Arbeit wurde ausgeführt mit einem BUNSEN'schen Eiskalorimeter, das vom Herrn WÄINÖ SIIVOLA<sup>1)</sup> näher beschrieben ist, worauf hier verwiesen werde. Sie betraf die spezifische Wärme von Zink, Zinn und Quecksilber und Amalgamen aus Zink und Zinn mit ungefähr 10, 20, 30 . . . 90 Gewichtsprozent Quecksilber.

Die Zubereitung der Amalgame, besonders der Zinkamalgame, war mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Es musste verhütet werden, dass der Zink und das Zinn beim Erwärmen oxydiert werden, ferner die Verdunstung des Quecksilbers in Betracht gezogen werden. Der Schmelzpunkt des Zinks ist ja 419° C, während das Quecksilber schon bei 357° C kocht.

Die Zinkamalgame wurden auf folgende Weise hergestellt. Aus chemisch reinem Zink wurden kleine Krumen geschnitten und eine abgewogene Menge derselben in ein etwa 4 cm hohes, breites »Schmelzrohr« aus Glas gebracht, das in ein gläsernes »Abkühlungsrohr« eingesetzt wurde, so dass es unten auf einen Asbestverschluss ruhte. Das Schmelzrohr war genau gereinigt und mehrmals zur beginnenden Rotglut erhitzt worden, so dass es ein konstantes Gewicht bekommen hatte.

<sup>1)</sup> Bestimmung der spezifischen Wärme von Gemischen aus Nitrobenzol mit Toluol, Petroleum oder Terpentin. Öfvers. af Finska Vet. Soc.:s förh. Bd LVI. 1913—1914. Afd. A. N:o 8.

Durch das Abkühlungsrohr wurde mit Hülfe eines feinen Glasrohres Kohlensäure in das Schmelzrohr eingeleitet, die die Luft aus demselben verdrängte. Nachdem dies geschehen, fing man an die Zinkkrumen von unten zu erwärmen, bis sie schmolzen. Gleichzeitig wurde eine abgewogene Menge Quecksilber, etwa 5 bis 15 % mehr wie die ohne Beachten der Verdunstung erforderliche, zu 200° C erwärmt und auf den Zink gegossen. Als alles zu einer homogenen Flüssigkeit geworden war, liess man die Abkühlung vorschreiten, wonach das Schmelzrohr aus dem Abkühlungsrohr losgelöst, von verdunsteten Quecksilbertropfchen befreit und auf's neu gewogen wurde. Das Amalgam, dessen Zusammensetzung sich jetzt aus den bekannten Zink- und Quecksilbermengen ergab, wurde dann sorgfältig in das eigentliche Versuchsrohr gebracht, dieses zugeschmolzen und gewogen.

Das Herstellen der Zinnamalgame war etwas einfacher. In die gewogene Versuchsflasche wurden gewogene Mengen Zinn und Quecksilber gebracht, Kohlensäure eingeleitet und die Flasche zugeschmolzen. Nachher wurde die Flasche auf der Asbestplatte erhitzt, bis der Zinn schmolz und sich mit dem Quecksilber zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigte, die man dann erkalten liess. Das Amalgam war für die Anwendung bereit.

Der Eismantel um den Innenzylinder des Kalorimeters wurde in der Weise hergestellt, dass der Zylinder mit Äther gefüllt wurde und durch einen Kork mit zwei durchgehenden Glasröhren, einem längeren und einem kürzeren, geschlossen wurde. Wenn man dann mit der Luftpumpe Luft durch den Äther saugte, zogen die aufsteigenden Luftblasen Ätherdampf mit sich, zu dessen Bildung viel Wärme verbraucht wurde, so dass der Eismantel sich schnell und in bequemerer Weise als bei Anwendung von Alkohol bildete. Nachdem wurde destilliertes Wasser von Zimmertemperatur in den Zylinder gegossen, wodurch das Eis in der nächsten Umgebung schmolz und der Mantel sich frei um den Zylinder drehen konnte. Von dem Wasser wurde dann soviel entfernt, dass der Rest ungefähr  $\frac{2}{3}$  des in den äusseren Zylinder des Kalorimeters eintauchenden Teils des inneren Zylinders ausfüllte. Das Kalorimeter wurde in ein grösseres Gefäss mit Schnee gebracht und mehrere Stunden stehen lassen, so dass die Temperatur gleichmässig 0° wurde. Das ganze wurde im Fenster gehalten, wo der Wärmegrad 2°—5° C war. Die eigene Bewegung des Quecksilberfadens des Kalorimeters wurde in dieser Weise sehr gering und wurde übrigens 15 Minuten vor und nach jedem Versuch beobachtet. Die zugeschmolzenen Flaschen mit den Amalgamen

wurden etwa eine Stunde in einem besonderen Erwärmungsapparat durch den Dampf von siedendem Wasser erwärmt und die zuletzt sehr konstante Temperatur mittelst eines in Zehntel Grade geteilten Thermometers abgelesen. Dann liess man die Flaschen durch Drehen eines Sektors direkt durch den Boden des Wärmeapparates in das Kalorimeter fallen und beobachtete die Rückwärtsbewegung des Quecksilberfadens während der 15 Minuten, die die Flaschen im Kalorimeter verblieben. Diese Zeit genügte vollkommen, weil die Amalgame ihre Wärme sehr schnell abgaben.

Es sei

$s_1$  die Eigenbewegung des Fadens in 15 Min. vor einem Versuch,

$s_2$  » » » » » » nach » »

$S$  die Rückwärtsbewegung des Fadens während des Versuches (15 Min.),

$t$  die Temperatur des Gegenstandes beim Hineinfallen,

$p$  dessen Gewicht.

Man bestimmte zuerst die Verschiebung

$$1) \quad c = \frac{S}{pt}$$

des Quecksilberfadens, wenn 1 g des Glases der die Amalgame enthaltenden Flaschen um einen Grad sich abkühlte. Es ergab sich dabei:

Tab. I. *Scalenwert c von 1g Glas/1° C.*

N:o	Gew. Glas	$s_1$	$S$	$s_2$	$t$	$c$
1	0.544 g	+3.1	-23.3	+3.0	99.6° C	0.5070
2	0.631	3.0	27.7	2.8	96.5	0.5026
3	0.544	3.0	23.9	2.8	97.0	0.5078
4	0.765	2.6	35.0	2.5	96.6	0.5080
5	1.025	2.5	47.7	2.2	96.4	0.5118
6	1.059	2.1	50.0	2.0	96.3	0.5104

Mittel:  $c = 0.5079 \pm 0.0009$  Scalenteile.

Die Tabelle II enthält die danach ausgeführten Bestimmungen der Grammkalorie in Scalenteilen  $k$ , d. h. die Verschiebung des Quecksilberfadens, wenn 1 g Wasser im Kalorimeter sich um 1° C abkühlt. Sie sind

bestimmt mit Hülfe von Flaschen, die destilliertes Wasser enthielten nach der Formel

$$2) \quad k = \frac{S - ptc}{Pt},$$

worin  $P$  das Gewicht des Wassers,  $p$  der Glasflasche in Gramm sind und die übrigen Grössen dieselbe Bedeutung wie früher haben.

Tab. II. *Scalenzwert  $k$  der Grammkalorie.*

N:o	Gew. Glas	Gew. Wasser	$s_1$	$S$	$s_2$	$t$	$k$
1	0.544 g	0.475 g	+ 0.7	- 146.9	+ 0.6	96.7 °C	2.6300
2	0.530	0.486	0.6	149.2	0.6	96.9	2.6285
3	0.544	0.475	0.6	146.5	0.6	96.5	2.6280
4	0.530	0.486	0.6	149.3	0.5	96.7	2.6346
5	0.544	0.475	0.5	147.2	0.3	96.8	2.6283
6	0.530	0.486	0.2	149.2	0.2	96.6	2.6288

Mittel:  $k = 2.6297 \pm 0.0005$  Scalenteile.

Herr SIIVOLA erhielt bei seiner Arbeit  $k = 2.6371$ .

Die folgenden Tabellen III, IV und V enthalten die Bestimmungen der spezifischen Wärme  $c$  bez. des Quecksilbers, Zinks und Zinns, für das Temperaturintervall von  $0^\circ$  bis etwa  $97^\circ$  C.

Tab. III. *Spezifische Wärme des Quecksilbers.*

Gew. Glas	Gew. Hg	$s_1$	$S$	$s_2$	$t$	$c$
0.381 g	1.465 g	0	- 31.7	0	97.0 °C	0.0346
0.533	1.488	0	39.6	- 0.5	96.6	0.0355
0.381	1.465	+ 0.5	31.1	+ 0.5	96.1	0.0339
0.533	1.488	+ 0.6	32.8	+ 0.6	96.5	0.0358
0.381	1.465	+ 0.4	32.0	+ 0.4	96.9	0.0381
0.533	1.488	+ 0.4	38.7	+ 0.4	96.5	0.0343

Mittel:  $c = 0.0354 \pm 0.0004$ .

Tab. IV. Spezifische Wärme des Zinks.

Gew. Glas	Gew. Zink	$s_1$	$S$	$s_2$	$t$	$c$
0 g	1.016 g	+ 0.2	- 23.7	+ 0.2	97.5 °C	0.0918
0.563	1.423	+ 0.2	62.0	+ 0.2	97.3	0.0944
0	1.016	+ 0.2	24.2	+ 0.1	97.6	0.0934
0.563	1.423	+ 0.2	63.0	+ 0.1	97.4	0.0968
0	1.016	+ 0.1	24.4	+ 0.1	97.5	0.0946
0.563	1.423	+ 0.5	62.7	± 0	97.2	0.0960

Mittel:  $c = 0.0945 \pm 0.0005$ .

Tab. V. Spezifische Wärme des Zinns.

Gew. Glas	Gew. Zinn	$s_1$	$S$	$s_2$	$t$	$c$
0 g	3.581 g	+ 0.6	- 50.2	+ 0.6	97.7 °C	0.0552
0.632	1.000	+ 0.6	44.1	+ 0.5	97.5	0.0520
0	3.581	+ 0.6	49.9	+ 0.4	97.6	0.0548
0.632	1.000	+ 0.5	44.6	+ 0.5	97.6	0.0537
0	3.581	+ 0.4	51.9	+ 0.4	97.4	0.0569
0.632	1.000	+ 0.3	46.0	+ 0.2	97.3	0.0587

Mittel:  $c = 0.0552 \pm 0.0007$ .

In ähnlicher Weise sind die spezifischen Wärmen der Amalgame bestimmt. Die Resultate sind enthalten in den Tabellen VI und VII. Sie enthalten ausserdem die nach der von REGNAULT im Jahre 1841 für Legierungen, die genügend entfernt von ihrem Schmelzpunkte sind, aufgestellten sog. Mischungsregel

$$3) \quad c = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2}{p_1 + p_2}$$

berechneten Werte, wobei  $p_1$  und  $p_2$  die Gewichte der beiden Bestandteile mit den spez. Wärmern  $c_1$  und  $c_2$  sind.

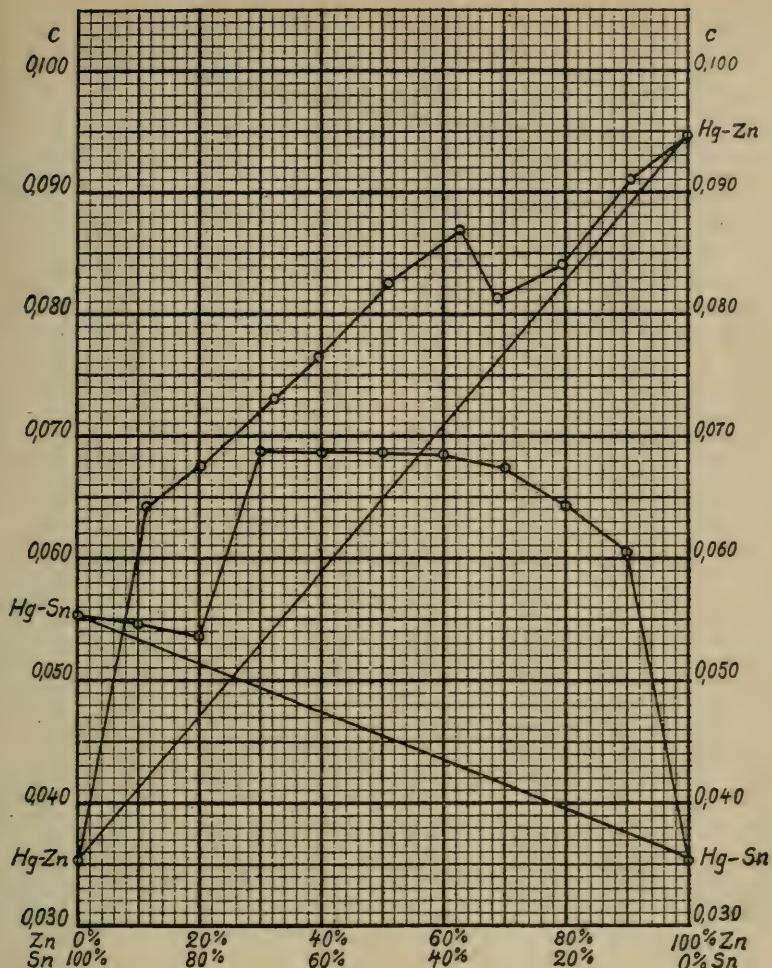
Tab. VI. Spezifische Wärme der Zinkamalgame.

Gew. Proz. Hg	Gew. Proz. Zn	Beob. spez. Wärme	Ber. <i>c</i>	Diff. in Proz.
~ 0 %	100 %	0.0945 $\pm$ 0.0005	0.0945	0 %
9.50	90.50	0.0910 $\pm$ 0.0010	0.0889	2.38
20.07	79.93	0.0840 $\pm$ 0.0011	0.0826	1.70
31.15	68.85	0.0813 $\pm$ 0.0016	0.0761	6.85
37.16	62.84	0.0870 $\pm$ 0.0006	0.0726	19.83
49.02	50.98	0.0826 $\pm$ 0.0016	0.0655	27.63
61.18	38.82	0.0765 $\pm$ 0.0010	0.0583	31.22
67.69	32.31	0.0730 $\pm$ 0.0011	0.0545	33.94
79.71	20.29	0.0676 $\pm$ 0.0012	0.0474	42.62
88.60	11.40	0.0641 $\pm$ 0.0004	0.0421	52.26
100	0	0.0354 $\pm$ 0.0004	0.0354	0

Tab. VII. Spezifische Wärme der Zinnamalgame.

Gew. Proz. Hg	Gew. Proz. Sn	Beob. spez. Wärme	Ber. <i>c</i>	Diff. in Proz.
0 %	100 %	0.0552 $\pm$ 0.0007	0.0552	0 %
9.98	90.02	0.0547 $\pm$ 0.0010	0.0532	2.82
19.98	80.02	0.0536 $\pm$ 0.0004	0.0512	4.69
29.99	70.01	0.0689 $\pm$ 0.0008	0.0493	39.76
40.00	60.00	0.0687 $\pm$ 0.0020	0.0473	45.24
49.97	50.03	0.0688 $\pm$ 0.0009	0.0453	51.88
59.99	40.01	0.0685 $\pm$ 0.0008	0.0433	58.20
69.99	30.01	0.0674 $\pm$ 0.0006	0.0413	63.20
79.99	20.01	0.0643 $\pm$ 0.0005	0.0394	63.20
89.98	10.01	0.0604 $\pm$ 0.0013	0.0374	61.50
100	0	0.0354 $\pm$ 0.0004	0.0354	0

Die beigefügte Figur stellt den Inhalt der Tabellen VI und VII graphisch dar.



Wie ersichtlich ist die Mischungsregel nicht erfüllt, besonders nicht bei höherem Gehalt an Quecksilber. Die Ursache hierzu ist die, dass mehrere Amalgame schon unter  $100^{\circ}C$  schmolzen, als sie sich im Erwärmungsapparat befanden, nachher im Eiskalorimeter wieder in die feste Form übergingen und dabei ihre Schmelzwärme abgaben, somit einen zu grossen Wert der spezifischen Wärme vortäuschten, wie es die obigen Zahlen auch zeigen. Ausserdem kamen schon unterhalb des Schmelzpunktes innere Umlagerungen in den Amalgame vor, die das Resultat der Beobachtungen beeinflussten. Mit dem vorliegenden Material können die Resultate nicht korrigiert werden, um die richtigen

spezifischen Wärmen der Amalgame zu bekommen. Es hätten die Versuche bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt werden müssen.

In seinen Versuchen zur Prüfung der Regel (3), die man natürlich auf mehr als zwei Komponenten ausdehnen kann, auf Legierungen und auf Amalgame erhielt REGNAULT<sup>1)</sup> mit Anwendung der Mischungsmethode z. B. für Bi Sn  $c = 0.0400$  beob. und 0.0399 berechn., für Bi Sn<sub>2</sub>  $c = 0.0450$  beob. und  $c = 0.0442$  berechn., in Übereinstimmung mit der Mischungsregel, dagegen bei

	$c$ beob.	$c$ berechn.
Pb + Sn <sub>2</sub> + Bi <sub>2</sub>	0.06082	0.03785,
Hg + Sn	0.07294	0.04172,
Hg + Sn <sub>2</sub>	0.06591	0.04563,

von der Mischungsregel abweichend. REGNAULT erkannte auch die Ursache, und zwar war sie dieselbe wie bei unseren Versuchen.

Die erste, die die Gültigkeit der Mischungsregel in einem Intervall genügend weit vom Schmelzpunkt bewiesen hat, ist SCHÜTZ<sup>2)</sup>, in einer grossen Arbeit vom Jahre 1892, und zwar für Metallmischungen zwischen — 80° C und + 20° C, für Amalgame zwischen — 40° C und Zimmer-temperatur. Die Abweichungen der Amalgame unterhalb — 40° C erklärt SCHÜTZ so, dass sie immer mehr oder weniger freies Quecksilber enthalten, das unterhalb dieser Temperatur friert und im Kalorimeter wieder schmilzt, wobei es Wärme verbraucht. Die Amalgame von SCHÜTZ waren nach den Atomgewichten zusammengesetzt und die Versuche wurden derart ausgeführt, dass dieselben zuerst mit Hülfe von Kältemischungen wie Kochsalz-Eis oder Klorkalzium-Eis oder auch flüssiger Kohlensäure stark abgekühlt wurden und nachher in ein Wasserkalorimeter gebracht, somit nach der Mischungsmethode. Ausserdem wurden Versuche mit Erwärmung im Wasserbad angestellt. Es seien einige der vielen von SCHÜTZ erhaltenen Resultate hier angeführt.

Tab. VIII. *Niedrig schmelzende Legierungen.*

Legierung	Erwärmung. Wasserbad		Abkühlung mit CO <sub>2</sub>		Berechn. spez. Wärme
	Temp. grenzen	Spez. Wärme	Temp. grenzen	Spez. Wärme	
Roses Legierung <sup>3)</sup> . . .	+88.8°—+15°	0.0552	-77.4°—+15°	0.03555	0.03554
D'Arcets Legierung <sup>4)</sup> . . .	+85.8°—+15°	0.05835	-68.1°—+15°	0.03485	0.03438

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3], 1, 129, (1841). Pogg. Ann. 53, 60, 243, (1841).

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 46, 177, (1892).

<sup>3)</sup> Enthält 48.90 g Bi + 27.54 g Pb + 23.56 g Sn.

<sup>4)</sup> Enthält 49.25 g Bi + 21.21 g Sn + 27.55 g Pb.

Tab. IX. *Amalgame.*

Mischung	Erwärmung mit Dampf (89°—15°)	Abkühlung mit Kältemischung		Berechn. spez. Wärme
		Temp. grenzen	Spez. Wärme	
Sn Hg	0.0712	— 30° — + 15°	0.04083	0.04122
Sn <sub>2</sub> Hg	0.0652	— 24° — + 15°	0.04605	0.04715
Sn <sub>3</sub> Hg	0.05785	— 23° — + 15°	0.04800	0.04693
Sn <sub>4</sub> Hg	0.05856	— 30° — + 15°	0.04924	0.04831
Sn <sub>5</sub> Hg	0.05541	— 16° — + 15°	0.05039	0.04903
Sn Hg <sub>2</sub>	0.0741	— 23° — + 15°	0.03940	0.03818
Zn Hg	0.06485	— 27° — + 15°	0.05528	0.04862
Zn <sub>2</sub> Hg	0.07827	— 32° — + 15°	0.06705	0.05787
Pb Hg	0.04235	— 30° — + 15°	0.03458	0.03152
Pb <sub>2</sub> Hg	0.03246	— 25° — + 15°	0.03348	0.03094
Pb <sub>7</sub> Hg <sub>2</sub>	0.03091	— 34° — + 15°	0.03050	0.03058

Dagegen ergab sich mit Amalgamen unterhalb — 40° C z. B. für

Sn Hg<sub>2</sub> im Intervall — 74° — + 15° c = 0.0601, berechn. 0.0412.

Sn<sub>2</sub> Hg » » — 74° — + 15° c = 0.0564, » 0.0471.

Zur fernereren Aufklärung mögen hier folgende Schmelzpunkte der Amalgame nach PUSCHIN<sup>1)</sup> angeführt werden.

Tab. X. *Schmelzpunkte von Zinkamalgamen.*

Atomproz. Hg	Schmelz- punkt	Atomproz. Hg	Schmelzpunkt
5.1	396° C	56.8	196.7 <sup>3)</sup> )
15.1	354 <sup>1)</sup>	66.6	155.0
20.4	334	71.4	184.8 <sup>4)</sup> )
25.0	317	82.0	88.25
33.3	285 <sup>2)</sup> )	87.4	51.5
40.0	262.3	97.4	etwa — 41.5

<sup>1)</sup> Zs. für Anorg. Chemie. 36, 201, 207, (1901).

<sup>2)</sup> Erstarrt vollständig unterhalb 200°.

<sup>3)</sup> » » » 100°.

<sup>4)</sup> » » » 70°.

Tab. XI. Schmelzpunkte von Zinnamalgamen.

Atomproz. Hg	Schmelz- punkt	Atomproz. Hg	Schmelz- punkt	Atomproz. Hg	Schmelzpunkt
0	231.5° C	30.9	170.5° C	69.2	101.5° C
0.7	229.4	36.2	159.25	74.6	93.5
3.0	224	45.7	140.5	87.4	81.5
7.8	215.5	54.6	122.75	93.2	etwa 72
16.2	199.75	60.1	114.0	97.4	„ 45
26.4	180.0	66.7	105		

Wie ersichtlich liegen mehrere Schmelzpunkte der Amalgame unter 100° C. Aber schon vor dem Erreichen des Schmelzpunktes kommen mit Wärmeumsetzungen verbundene Umlagerungen vor. Frühere Forscher betrachteten die Amalgame als chemische Verbindungen; später hat man aber bemerkt, dass beim Herstellen der Amalgame ein Teil der Komponenten sich zu einer chemischen Verbindung vereinigt und mit dem Rest eine mechanische Mischung bildet (sog. feste Lösung). Bevor dem Schmelzen kommen dann in einem solchen Amalgam komplizierte Värmeprozesse vor, welche mit der Schmelzwärme, der Umlagerungswärme der Moleküle, der Lösungswärme u. s. w. zu tun haben. Theoretisch gehören diese Prozesse in die Phasenlehre, praktisch sind sie wenig untersucht und aufgeklärt.

---

Die hier beschriebene Arbeit wurde im Jahre 1916 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

---



---

# Bestimmung der Verdünnungswärme für Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösungen

von

RAUHA LAKSONEN.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 42).

(Leitung: Prof. Dr. Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Die Arbeit betraf die Bestimmung der Wärmetönung, welche eintritt, wenn Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösungen von verschiedener Konzentration mit Wasser verdünnt werden. Es wurden überall 15 verschiedene Konzentrationen untersucht und diese Lösungen bei der Temperatur von 18° C entweder mit ebenso viel Wasser wie sie enthielten oder mit einer solchen Menge verdünnt, dass eine bestimmte Endkonzentration sich ergab. Als Resultat der Bestimmungen erhält man eine Interpolationsformel, mit Hilfe welcher die Verdünnungswärme beim Übergang von einem jeden gegebenen Konzentrationsgrade zu einem beliebigen anderen berechnet werden kann. Zuletzt werden die gefundenen Resultate mit den entsprechenden Resultaten THOMSENS sowie mit den Resultaten verglichen, die die Herren J. BACKLUND<sup>1)</sup> und A. STÅHLBERG<sup>2)</sup> mit Wasserlösungen von bez. NaCl und NaNO<sub>3</sub> erhalten haben.

2. Die Versuche wurden ausgeführt mit einem von der Firma FRITZ KOEHLER in Leipzig gelieferten vorzüglichen Kalorimeter nach THOMSEN, welches in der Arbeit von Herrn STÅHLBERG abgebildet und

<sup>1)</sup> Öfvers. af Finska Vet. Soc.:s förh. Bd LIV. 1911—1912. Afd. A. N:o 22.

<sup>2)</sup> D:o Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 17.

näher beschrieben ist, auf welche deshalb hier nur verwiesen werde. Das Schutzwasser des Kalorimeters zwischen den äussersten Wänden hatte die Temperatur  $18^{\circ}\text{C}$ .

Der Gang der Versuche war folgender. Die zu verdünnende Lösung wurde genau gewogen und in das untere oder eigentliche Kalorimetergefäß gebracht. Das Gewicht des Wassers im oberen Kalorimetergefäß wurde nur annähernd ermittelt, denn an den Wänden desselben blieb immer nach dem Abfluss in das untere Gefäß etwas haften. Dagegen wurde das untere Kalorimetergefäß nach der Verdünnung auf's neu gewogen, wobei zugleich in Betracht gezogen wurde, dass etwas Wasser am Thermometer haftet und etwas während des Versuches verdunstet. Die Flüssigkeiten im unteren und oberen Gefäß wurden vor und nach dem Wasserabfluss gut umgerührt.

Die Salzlösungen erhielt man so, dass man zuerst eine starke Lösung bereitete, deren Salzgehalt durch Verdunstung bestimmt wurde, und diese nachher verdünnte. Als Molekulargewicht von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde mit 106 gerechnet. Alles Wasser war destilliert und wurden die Lösungs- und Wassermengen bis auf 0.01 g genau gewogen.

3. Zur Verfügung standen zwei BECKMANN-Thermometer  $B_1$  und  $B_2$ , über welche Einzelheiten in der Arbeit von STÅHLBERG nachzusehen sind. Es waren gemäss einem Normalthermometer  $4.190^{\circ}$  an  $B_1 = 18^{\circ}\text{C}$ , ferner die Unterschiede der beiden Thermometerangaben die folgenden:

$B_1$	$B_2$	$B_2 - B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2 - B_1$
5.520	3.307	2.213	6.852	4.641	2.211
5.620	3.408	2.212	7.056	4.842	2.214
5.830	3.620	2.210	7.265	5.050	2.216
6.024	3.817	2.207	7.430	5.210	2.220
6.205	4.000	2.205	7.670	5.447	2.223
6.422	4.216	2.206	7.850	5.624	2.226
6.658	4.448	2.210	8.042	5.814	2.228

Die Temperaturbestimmungen wurden ausgeführt in derselben Weise, wie in der Arbeit von Herrn STÅHLBERG genau beschrieben ist. Es bezeichnet

$t_a$  die Temperatur der zu verdünnenden Lösung,

$t_b$  die Temperatur des Wassers,

$t_c$  die Temperatur der verdünnten Lösung.

4. Als Wasserwert des Kalorimeters wurde als Mittel aus sechs Versuchen mit Mischung von destilliertem Wasser von zwei verschiedenen Temperaturen der Wert

$$p = 14.3 \pm 0.7 \text{ g}$$

gefunden, und die übrig bleibenden Fehler zeigten, dass eine Genauigkeit von etwa 4 gkal. zu erwarten ist.

5. Bei einer Wasserlösung von  $Na_2CO_3$  bezeichne  $a$  das Gewicht des Wassers in Gramm,  $c$  das Gewicht des Salzes in Gramm, gleich  $s$  Grammolekülen. Die Lösung von der Temperatur  $t_a$  werde jetzt mit  $b$  Gramm Wasser von der Temperatur  $t_b$  verdünnt, und es sei  $\mu$  die spezifische Wärme der entstandenen Lösung von der Temperatur  $t_c$ . Dann ist die Wärmetonung

$$(1) \quad r = (t_a - t_b) b + (t_c - t_a) [(a + b + c) \mu + p],$$

und die pro 1 Grammolekül des Salzes erzeugte Wärmemenge oder die Verdünnungswärme

$$(2) \quad R = \frac{r}{s} = (t_c - t_b) \frac{b}{s} + (t_c - t_a) \left\{ \frac{(a + b + c) \mu - (a + b)}{s} + \frac{p}{s} + \frac{a}{s} \right\}$$

oder noch

$$(3) \quad R = (t_c - t_b) \cdot 18 m + (t_c - t_a) \left\{ Q_c + 18 n + \frac{p}{s} \right\},$$

wenn in der ursprünglichen Lösung  $n$  Moleküle Wasser auf 1 Mol Salz, in der verdünnten  $n + m$  Moleküle Wasser auf 1 Mol Salz kommen und

$$(4) \quad Q_c = \frac{(a + b + c) \mu - (a + b)}{s}$$

gesetzt wird, wobei  $Q_c$  bezeichnet, um wie viel der Wasserwert von  $n + m$  Molekülen Wasser vergrössert wird, man darin ein Mol Salz auflöst.

Ordnet man die Versuche so, dass  $t_c - t_a$  möglichst klein wird, so wirkt ein Fehler in  $Q_c$  kaum merkbar. Mit  $t_c = t_a$  hätte man sogar nicht nötig  $\mu$  zu kennen.

Die Gleichung (3) ergibt jedoch nicht die wirkliche bei der Reaktion erzeugte Wärmemenge, denn diese hängt ja davon ab, wie die Reaktion angeordnet wird. Näheres hierüber in der Arbeit von STÄHLBERG.

6. Bei niedrigerer Temperatur ist die Verdünnungswärme grösser wie bei höherer Temperatur. Es seien für zwei Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$ , bez.  $R_1$  und  $R_2$  diese Verdünnungswärmen,  $q_a$ ,  $q_b$  und  $q_c$  die Wasserwerte bez. der ursprünglichen Lösung, des zur Verdünnung benutzten Wassers und der verdünnten Lösung, so erhält man (siehe STÄHLBERG)

$$R_2 = R_1 - (q_c - q_a - q_b)(t_2 - t_1)$$

oder

$$(5) \quad R_2 = R_1 - (Q_c^{(n+m)} - Q_c^{(n)}) (t_2 - t_1),$$

worin  $Q_c^n$  die Differenz zwischen den Wasserwerten der ursprünglichen Lösung und des Wassers in derselben,  $Q_c^{n+m}$  die ähnliche Grösse bei der verdünnten Lösung bezeichnen.

7. Die Grössen  $Q_c^n$  wurden mit Anwendung von THOMSEN'schen Werten aus A. BAKOWSKI's<sup>1)</sup> Gleichung berechnet. Die Resultate waren:

$n$	$Q_c^{(n)}$	$n$	$Q_c^{(n)}$	$n$	$Q_c^{(n)}$
30	+ 25.1	66 <sup>2</sup> / <sub>3</sub>	- 9.0	150	- 38.8
33 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	+ 21.1	75	- 13.9	171 <sup>3</sup> / <sub>7</sub>	- 43.1
37.5	+ 16.1	85 <sup>5</sup> / <sub>7</sub>	- 19.3	200	- 49.7
42 <sup>6</sup> / <sub>7</sub>	+ 9.8	100	- 21.7	300	- 59.6
50	+ 1.4	120	- 31.1		
60	- 4.9	133 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	- 35.0		

8. Es sollen jetzt die Resultate der Messungen der Verdünnungswärmen gegeben werden.

Die zu untersuchende Lösung enthielt immer  $s$  Mole Salz in 15 Molen = 270 Gramm Wasser gelöst, mit zwei Ausnahmen, wo die Zusammensetzung  $1\frac{1}{2} \cdot s$  Salzmole +  $1\frac{1}{2} \cdot 15$  Wassermole war. Auf ein Mol  $Na_2CO_3$  kamen somit  $\frac{15}{s} = n$  Mole Wasser. Zur Verdünnung wurden  $m$  Mole Wasser gebraucht.

Aus den Beobachtungen ist  $R$  nach der Gleichung (3) berechnet worden, und der so erhaltene Wert auf  $18^\circ C$  transformiert auf Grund

<sup>1)</sup> Zs. für physikal. Chemie LXV, 1909, p. 727.

der Gleichung (5), sowie diejenige Korrektion angebracht, welche daher führt, dass  $b$  nicht genau  $m$  Mole ist. Das Resultat ist die Verdünnungswärme

$$\left[ Q_x \frac{18^\circ}{x} \right]_{x_1}^{x_2} = n + m$$

Um den Einfluss eines Fehlers in den  $Q_c$ -Werten zu vermindern, waren die Versuche so angeordnet, dass  $t_c - t_a$  und  $18^\circ - t_a$  klein waren.

Die Tabelle I enthält die so gefundenen Verdünnungswärmnen für 15 verschiedene Lösungen. Jede Bestimmung ist ein Mittel aus drei oder vier Messungen.

Tab. I. Verdünnungswärmnen von  $Na_2CO_3$ -Lösungen.

N:o	$s$	$n$	$n + m$	$\left[ Q_x \frac{18^\circ}{n} \right]^{n+m} \text{kal/mol}$
1	0.50	30	60	$-772.0 \pm 0.9$
2	0.45	$33\frac{1}{3}$	$66\frac{2}{3}$	$-752.4 \pm 0.6$
3	0.40	37.5	75	$-727.1 \pm 1.1$
4	0.35	$42\frac{6}{7}$	$85\frac{5}{7}$	$-690.6 \pm 1.6$
5	0.30	50	100	$-642.4 \pm 1.6$
6	0.25	60	120	$-590.5 \pm 2.5$
7	0.225	$66\frac{2}{3}$	$133\frac{1}{3}$	$-554.5 \pm 1.6$
8	0.20	75	150	$-523.5 \pm 1.4$
9	0.175	$85\frac{5}{7}$	$171\frac{3}{7}$	$-486.2 \pm 1.0$
10	0.15	100	200	$-429.9 \pm 3.3$
11	0.10	150	300	$-300.1 \pm 1.3$
12	0.125	120	200	$-291.4 \pm 1.7$
13	0.1125	$133\frac{1}{3}$	200	$-215.9 \pm 3.4$
14	0.10	150	200	$-144.5 \pm 2.5$
15	0.0875	$171\frac{3}{7}$	200	$-71.9 \pm 3.1$

Die Versuchswerte 1 . . 11 sind graphisch dargestellt in den Fig. 1 a und b; und zwar in der Fig. 1 a die Grösse

$$(6) \quad y = \left[ Q_x \frac{18^\circ}{s} \right]^{\frac{1}{2}} s$$

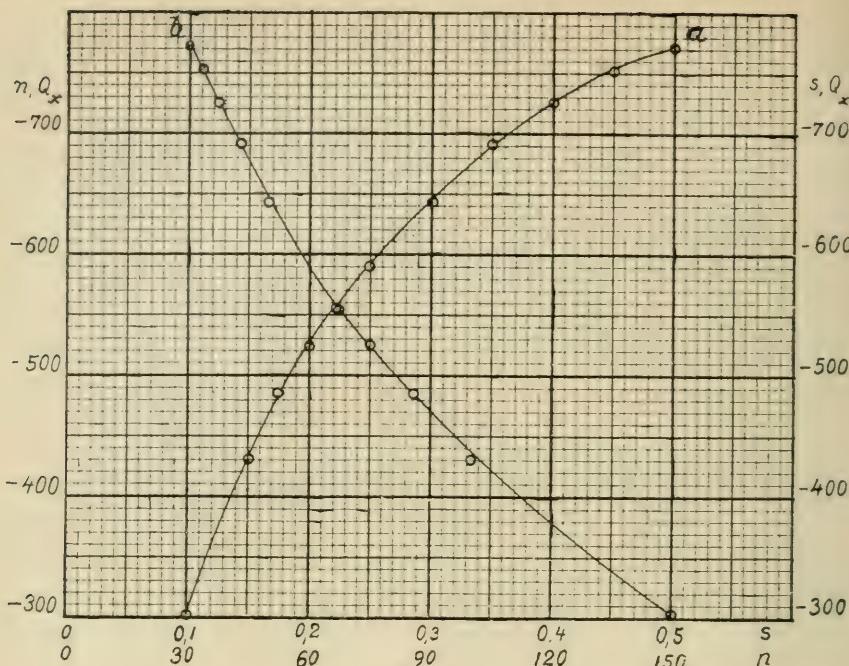


Fig. 1.

mit  $s$  als Abszisse, in der Fig. 1 b die Grösse

$$(7) \quad y = \left[ Q_x \right]_n^{18^\circ}$$

mit  $n$  als Abszisse.

9. Aus den Versuchsresultaten, mit Einschluss der zu diesem Zweck besonders ausgeführten Versuche N:o 12—15, kann man jetzt die Verdünnungswärme für den Fall berechnen, dass die Verdünnung von einer gegebenen Anfangskonzentration zu einer bestimmten Endkonzentration ausgeführt wird. Weil ja

$$(8) \quad \left[ Q_x \right]_n^{18^\circ} = \left[ Q_x \right]_m^{18^\circ} + \left[ Q_x \right]_{n+m}^{18^\circ},$$

oder

$$(9) \quad \left[ Q_x \right]_{s_1}^{18^\circ} = \left[ Q_x \right]_{s_2}^{18^\circ} + \left[ Q_x \right]_{s_3}^{18^\circ},$$

so erhält man durch einfache Addition aus der Tabelle I die Verdünnungswärmnen

$$\left[ Q_x^{18^\circ} \right]_s^{0.075} = \left[ Q_x^{18^\circ} \right]_n^{200}$$

Dieselben sind in der Tabelle II enthalten und in den Figuren 2 a und 2 b graphisch dargestellt, in der Fig. 2 a mit  $s$ , in der Figur 2 b mit  $n$  als Abszisse.

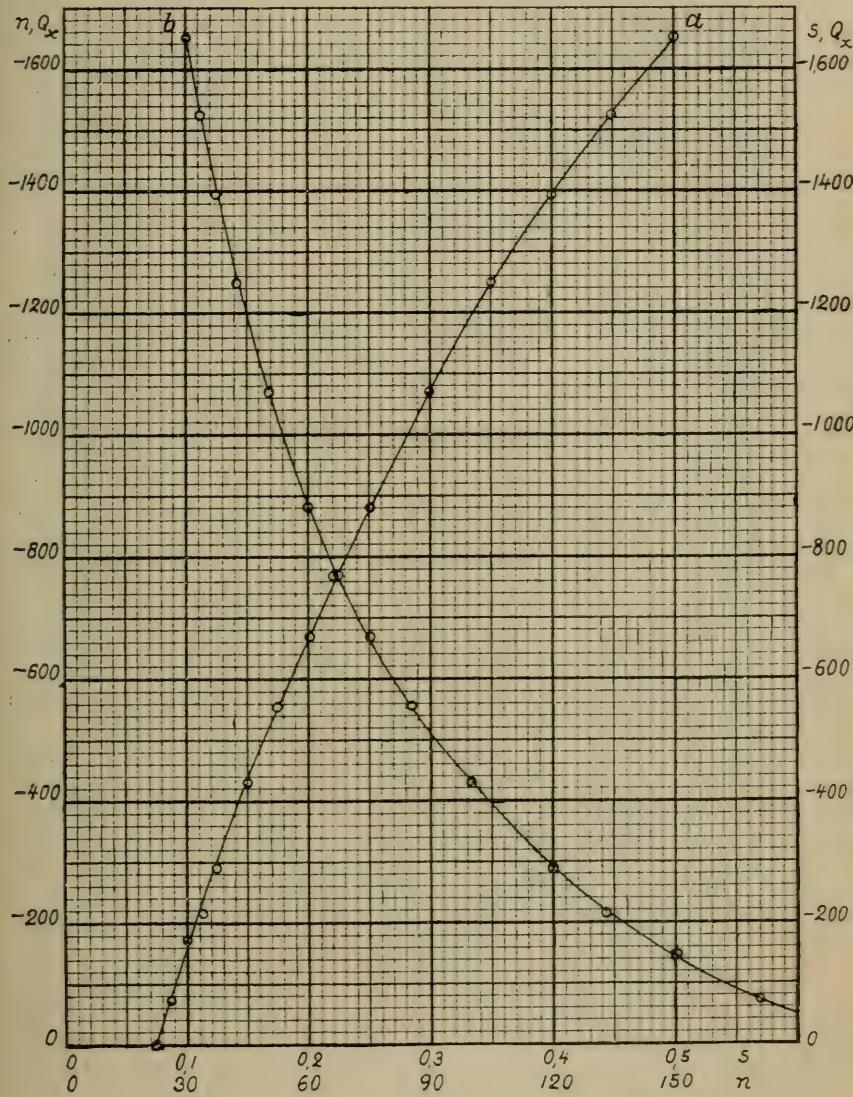


Fig. 2.

Tab. II. Verdünnungswärmen.

$s$	$n$	$\left[ Q_x^{18^\circ} \right]_s^{0.075} = \left[ Q_x^{18^\circ} \right]_n^{200}$
0.50	30	- 1654
0.45	33 $\frac{1}{3}$	- 1523
0.40	37.5	- 1395
0.35	42 $\frac{6}{7}$	- 1249
0.30	50	- 1072
0.25	60	- 882
0.225	66 $\frac{2}{3}$	- 770
0.20	75	- 668
0.175	85 $\frac{5}{7}$	- 558
0.15	100	- 430
0.125	120	- 291
0.1125	133 $\frac{1}{3}$	- 216
0.10	150	- 145
0.0875	171 $\frac{3}{7}$	- 72

10. Die Werte in der Tabelle II können durch die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete parabolische Formel

$$(10) \quad \left[ Q_x^{18^\circ} \right]_s^{0.075} = - 5884.2 (s - 0.075) + 4796.6 (s - 0.075)^2,$$

aber noch besser durch die nach derselben Methode berechneten kubischen Formel

$$(11) \quad \begin{aligned} \left[ Q_x^{18^\circ} \right]_s^{0.075} &= - 6157.5 (s - 0.075) + 7060 (s - 0.075)^2 \\ &\quad - 4018 (s - 0.075)^3 = \\ &= + 503.2 - 7284 s + 7964 s^2 - 4018 s^3 \end{aligned}$$

dargestellt werden. Setzt man hier  $n = \frac{15}{s}$  ein, so erhält man noch

$$(12) \quad \left[ Q_x^{18^\circ} \right]_n^{200} = +503.2 - \frac{109260}{n} + \frac{1791900}{n^2} - \frac{13560750}{n^3}$$

THOMSEN vermutete, dass die Lösungswärme der Salze durch die Gleichung

$$L_n = A + \frac{n \cdot C}{n + r}$$

darstellbar sei. Hiernach wäre die Verdünnungswärme von  $n_1$  Molen zu  $n_2$  Molen Wasser

$$L_{n_2} - L_{n_1} = \frac{n_2 C}{n_2 + r} - \frac{n_1 C}{n_1 + r}.$$

Auch mit dieser Gleichung können die Werte der Tabelle II gut dargestellt werden. Man findet nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$C = -4836.3 \text{ und } r = 24.8,$$

somit

$$(13) \quad \left[ Q_x^{18^\circ} \right]_n^{200} = -4302.8 + \frac{n}{n + 24.8} 4836.3$$

oder

$$(14) \quad \left[ Q_x^{18^\circ} \right]_n^{200} = \frac{-106709 + 533.5 n}{n + 24.8}.$$

Die Tabelle III gibt einen Vergleich der beobachteten und der nach den drei Gleichungen (10), (12) und (14) berechneten Verdünnungswärmen.

Tab. III. Beob. und berechn. Werte  $[Q_x^{18^\circ}]_n^{200}$ 

$n$	Beob. Wert.	Nach (10) berechn. Wert.	Diff. in Proz.	Nach (12) berechn. Wert.	Diff. in Proz.	Nach (14) berechn. Wert.	Diff. in Proz.
30	— 1654	— 1634	+ 1.1	— 1650	+ 0.2	— 1655	— 0.1
33 $\frac{1}{3}$	— 1523	— 1532	— 0.6	— 1528	— 0.3	— 1530	— 0.5
37.5	— 1395	— 1406	— 0.8	— 1393	+ 0.1	— 1392	+ 0.2
42 $\frac{6}{7}$	— 1249	— 1255	— 0.6	— 1243	+ 0.5	— 1240	+ 0.7
50	— 1072	— 1081	— 0.8	— 1074	— 0.2	— 1070	+ 0.2
60	— 882	— 883	— 0.1	— 883	— 0.1	— 881	+ 0.1
66 $\frac{2}{3}$	— 770	— 775	— 0.7	— 778	— 1.0	— 778	— 1.0
75	— 668	— 661	+ 1.0	— 667	+ 0.1	— 668	±
85 $\frac{5}{7}$	— 558	— 540	+ 3.2	— 549	+ 1.6	— 552	+ 1.1
100	— 430	— 414	+ 3.7	— 424	+ 1.4	— 428	+ 0.5
120	— 291	— 282	+ 3.1	— 291	± 0	— 295	— 1.4
133 $\frac{1}{3}$	— 216	— 214	+ 0.9	— 221	— 2.3	— 225	— 4.2
150	— 145	— 144	+ 0.7	— 150	— 3.4	— 153	— 5.5
171 $\frac{3}{7}$	— 72	— 73	— 1.4	— 76	— 5.6	— 78	— 8.3

11. Um die Verdünnungswärme bei unendlicher Verdünnung zu bestimmen, entnimmt man der Gleichung (12)

$$(15) \quad [Q_x^{18^\circ}]_{200}^{\infty} = -[Q_x^{18^\circ}]_{\infty}^{200} = -503.2 \text{ gkal.}$$

und erhält somit

$$(16) \quad [Q_x^{18^\circ}]_n^{\infty} = -\frac{109260}{n} + \frac{1791900}{n^2} - \frac{13560750}{n^3}.$$

Aus der Gleichung (13) folgt ein ein wenig verschiedener Wert

$$(17) \quad [Q_x^{18^\circ}]_{200}^{\infty} = -533.5 \text{ gkal.}$$

und die Formel für die Verdünnungswärme bei unendlicher Verdünnung

$$(18) \quad [Q_x^{18^\circ}]_n^{\infty} = -\frac{119940}{n+24.8}.$$

Die Figur 3 stellt die Werte (16) und (18) graphisch dar, bez. durch die ganz gezogene und die gestrichelte Kurve.

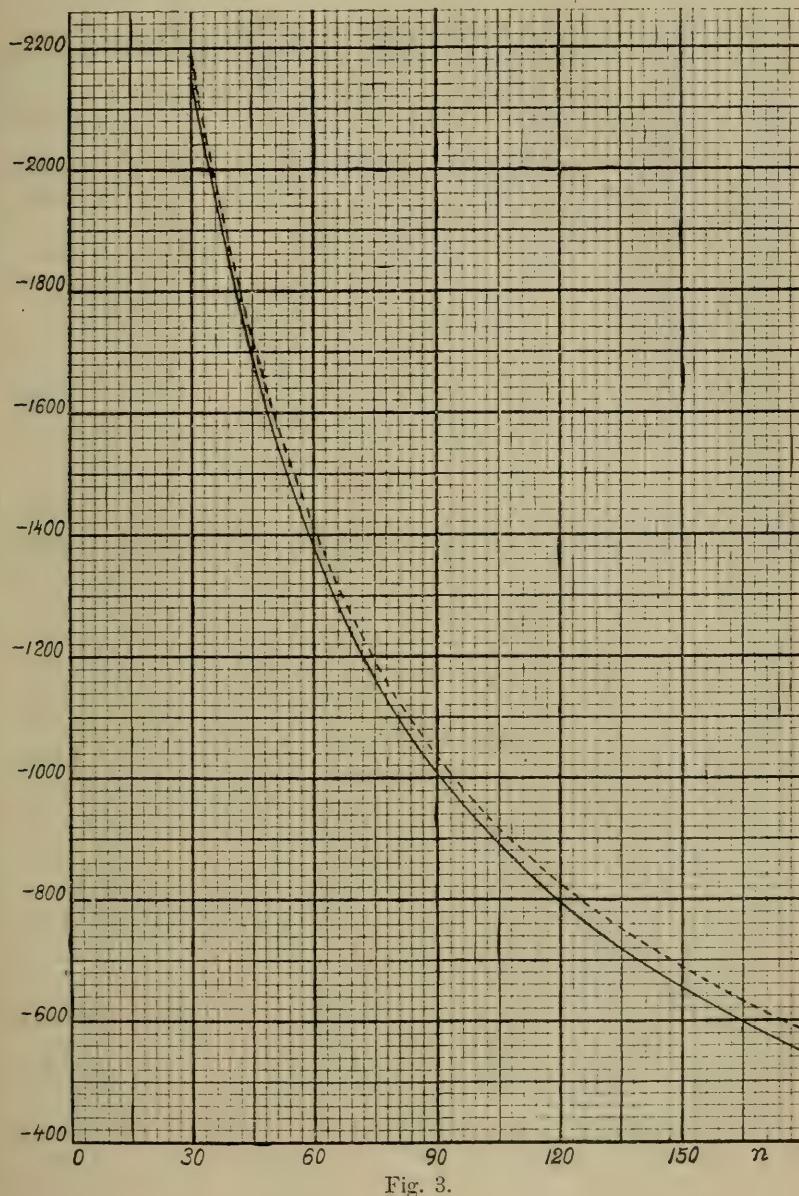


Fig. 3.

Aus den Formeln (16) und (18) erhält man unmittelbar durch Subtraktion Ausdrücke der Verdünnungswärmen bei einer Verdünnung von einer beliebigen Konzentration  $n_1$  zu einer anderen beliebigen Konzentration  $n_2$ , die jedoch unaufgeschrieben bleiben mögen.

12. Die Tabelle IV gibt die von THOMSEN gefundenen Verdünnungswärmen von  $Na_2 CO_3$ -Lösungen für  $n = 30, 50, 100$ , direkt und auf  $18^\circ C$  korrigiert, im Vergleich mit den entsprechenden unsrigen Werten.

Tab. IV. *Vergleich mit Thomsen.*

$n$	Thomsens Wert	Thomsens Wert korr. auf $18^\circ C$ .	$[Q_n^{18^\circ}]_n^{20^\circ}$
30	— 1601	— 1671	— 1654
50	— 1046	— 1071	— 1072
100	— 411	— 418	— 430

Schliesslich zeigt die Fig. 4 vergleichsweise unsere Werte der Verdünnungswärme von  $Na_2 CO_3$ -Lösungen bei unendlicher Verdünnung (Kurve II), d. h. die Werte

$$(Na_2 CO_3 \cdot n H_2 O, \infty H_2 O) = -\frac{119940}{n + 24.8},$$

die von BACKLUND erhaltenen Werte der Verdünnungswärme des Natriumklorids (Kurve III)

$$(Na_2 Cl_2 \cdot n H_2 O, \infty H_2 O),$$

d. h. die Function

$$-\frac{2 \cdot 13901}{\frac{n}{2} + 5.32},$$

und STÄHLBERGS Werte der Verdünnungswärme des Natriumnitrats (Kurve I)

$$(Na_2 N_2 O_6 \cdot n H_2 O, \infty H_2 O),$$

d. h. die Function

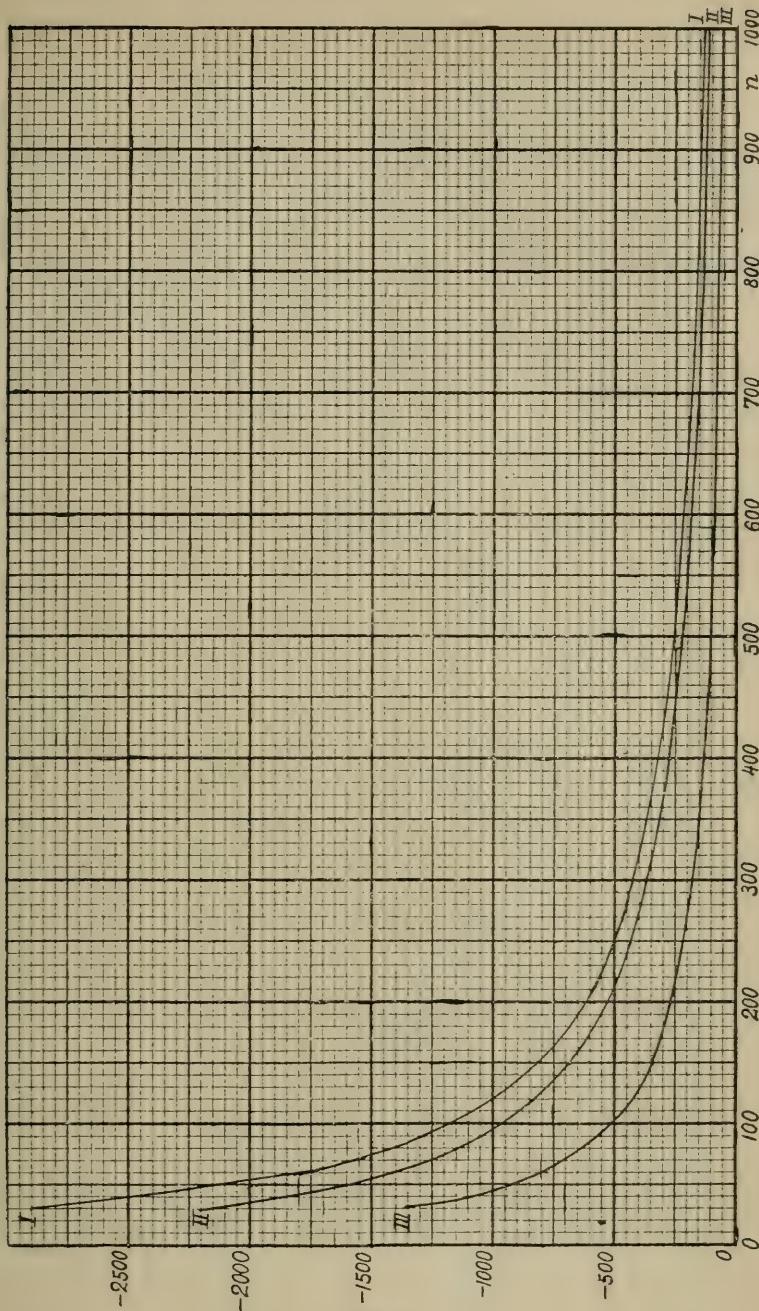


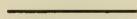
Fig. 4.

$$\frac{2}{2} \left( -\frac{33158}{n} + \frac{207825}{\left(\frac{n}{2}\right)^2} - \frac{549900}{\left(\frac{n}{2}\right)^3} \right),$$

bei den beiden letzten also auf ein doppeltes Molekül bezogen.

Die Verdünnungswärme der Natriumkarbonatlösungen liegt somit zwischen den Verdünnungswärmern der Natriumnitrat- und Natriumkloridlösungen.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Herbst 1921 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.



# Bestimmung der Lösungswärmern von Na-, K-, NH<sub>4</sub>-, Ca-, Sr- und Ba-Klorid mittelst des Eiskalorimeters

von

LYYLI LEHTONEN.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 43).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am. 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Das bei den Versuchen benutzte Eiskalorimeter war dasselbe wie in der Arbeit des Herrn SIIVOLA<sup>1)</sup> über die spezifische Wärme verschiedener Flüssigkeitsgemische und der Herren MARTTINEN und TIIHONEN<sup>2)</sup> über die spezifische Wärme von Zink- und Zinnamalgamen. Der äussere Glaszyylinder hatte einen Durchmesser von etwa 4.5 cm und eine Höhe von 25 cm, der innere Zylinder einen Durchmesser von etwa 1 cm. Der Eismantel wurde in derselben Weise wie von den Herren MARTTINEN und TIIHONEN mit Benutzung der Verdunstungswärme des Ätherdampfes hergestellt. Im übrigen wurden alle dieselben Vorsichtsmassregeln wie bei der Arbeit dieser beiden Herren beachtet, auf welche somit hier für mehr Einzelheiten verwiesen werde. Bei den eigentlichen Versuchen wurde der innere Zylinder des Kalorimeters genau getrocknet und eine abgewogene Menge destilliertes Wasser eingegossen. Die gewogene Menge des wasserfreien Salzes wurde in eine sehr kleine offene Glasflasche gesetzt und mit einem feinen Seidenfaden in den Zylinder

<sup>1)</sup> Öfvers. af Finska Vet. Soc.:s förh. Bd. LVI. 1913—1914. Afd. A. N:o 8.

<sup>2)</sup> Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. I. 11.

so eingehängt, dass eine Auflösung gerade noch nicht beginnen konnte. Die Flasche mit dem Salze hatte eine Temperatur von nahe  $0^{\circ}$  und nahm jedenfalls nach einer halben Stunde genau diese Temperatur an. Man liess dann die Auflösung anfangen, indem man mit Hülfe des Umrührers, welcher aus einem durch den Kork des Innenzylinders gehenden Glasstab mit einer kleinen daran befestigten Platinplatte bestand, die Flasche gegen den Boden des Zylinders drückte. Die Auflösung war vollbracht in etwa 20, bei den stärkeren Lösungen in etwa 30 Minuten und wurde dadurch erleichtert, dass die Flasche gehoben und gesenkt wurde, während man zugleich umrührte, bei allen Versuchen in derselben Weise. Hierdurch entstand eine kleine Wärmeentwicklung, entsprechend einer Verschiebung des Quecksilberfadens des Kalorimeters von ungefähr  $+0.9$  Scalenteile, für welche korrigiert wurde. Es sei

$s_1$  die Eigenbewegung des Fadens in 15 Min. vor einem Versuch,  
 $s_2$  » » » » » nach » »  
 $s$  » Bewegung » » während des Versuches,  
 $p$  das Gewicht des Wassers in Gramm, auf 1 mg genau,  
 $P$  » » » Salzes » » » 0.1 » »

Gemäss der benutzten Methode erhält man die Lösungswärmen der Salze bei  $0^{\circ}$  C.

2. Durch Vorversuche, wie sie in der Arbeit der Herren MARTTINEN und TIIHONEN beschrieben sind, erhielt man

den Scalenwert von 1 Gramm des Flaschenglases  $a' = 0.5130 \pm 0.0002$ ,

» » » 1 Grammkalorie  $a = 2.6341 \pm 0.0003$ .

3. Von jedem Salz wurden sieben verschiedene Konzentrationen der Lösung gemessen. Bezeichnet  $m$  das Molekulargewicht des Salzes, so ist der Salzgehalt  $n$  der Lösung in Grammolekülen auf 1 Liter Wasser

$$1) \quad n = \frac{1000 P}{mp}.$$

Die Lösungswärme  $L$  von 1 g Salz bei  $0^{\circ}$  C erhält man aus der Gleichung

$$2) \quad L = \frac{s - \frac{s_1 + s_2}{2}}{Pa} \text{ gkal},$$

wo  $a$  wie gesagt der Scalenwert der Grammkalorie ist. Als Probe werden

hier zwei Bestimmungen in extenso angeführt, die wie alle anderen ein Mittel aus fünf verschiedenen Versuchen sind.

*Lösungswärme von Na Cl<sup>o</sup> (m = 58.5).*

p	P	n	s <sub>1</sub>	s	s <sub>2</sub>	L
6.045	0.0221	0.0625	+ 1.4	+ 3.3	+ 1.3	33.497
5.880	0.0215	0.0625	+ 1.3	+ 3.2	+ 1.3	33.549
6.209	0.0227	0.0625	+ 1.4	+ 3.4	+ 1.4	33.448
5.749	0.0210	0.0624	+ 1.3	+ 3.1	+ 1.2	33.444
6.022	0.0220	0.0624	+ 1.2	+ 3.2	+ 1.3	33.649
Mittel: L = 33.517 ± 0.026 gkal.						

*Lösungswärme von Na Cl (m = 58.5).*

p	P	n	s <sub>1</sub>	s	s <sub>2</sub>	L
4.089	0.9568	4.0001	+ 1.1	- 34.1	+ 1.1	13.094
4.000	0.9361	4.0001	+ 1.1	- 33.5	+ 1.2	13.120
4.114	0.9626	4.0001	+ 1.2	- 34.4	+ 1.1	13.113
4.196	0.9819	4.0000	+ 1.2	- 35.1	+ 1.2	13.107
4.039	0.9451	4.0000	+ 1.2	- 33.8	+ 1.2	13.095
Mittel: L = 13.106 ± 0.003 gkal.						

4. Die Resultate sämmtlicher Beobachtungen sind in den Tabellen I—VI zusammengestellt, für sechs Salze von je sieben verschiedenen Konzentrationen der Lösung.

Tab. I. Na Cl. (m = 58.5).

Konz. n	Lösungswärme L
0.0625	- 33.517 ± 0.026 gkal
0.1250	- 33.174 ± 0.008 »
0.2500	- 32.256 ± 0.029 »
0.5000	- 30.309 ± 0.006 »
1.0000	- 26.908 ± 0.004 »
2.0000	- 20.898 ± 0.003 »
4.0001	- 13.106 ± 0.003 »

Tab. II. KCl. (m = 74.6).

Konz. n	Lösungswärme L
0.0625	- 71.397 ± 0.028 gkal
0.1250	- 71.114 ± 0.014 »
0.2500	- 70.726 ± 0.009 »
0.5000	- 69.409 ± 0.007 »
1.0000	- 66.801 ± 0.006 »
2.0000	- 63.016 ± 0.004 »
4.0000	- 57.038 ± 0.005 »

Tab. III.  $NH_4 Cl.$  ( $m=53.47$ ).

Konz. $n$	Lösungswärme $L$
0.0625	- 86.884 $\pm$ 0.019 gkal
0.1250	- 86.604 $\pm$ 0.108 »
0.2500	- 86.409 $\pm$ 0.014 »
0.5000	- 85.986 $\pm$ 0.009 »
1.0000	- 85.392 $\pm$ 0.016 »
2.0000	- 82.913 $\pm$ 0.003 »
4.0000	- 76.698 $\pm$ 0.005 »

Tab. IV.  $Ca Cl_2$ . ( $m = 110.9$ )

Konz. $n$	Lösungswärme $L$
0.03125	+ 144.717 $\pm$ 0.040 gkal
0.0625	+ 144.176 $\pm$ 0.025 »
0.1250	+ 143.633 $\pm$ 0.037 »
0.2500	+ 142.630 $\pm$ 0.020 »
0.4999	+ 141.088 $\pm$ 0.013 »
1.0000	+ 138.863 $\pm$ 0.025 »
2.0000	+ 135.289 $\pm$ 0.005 »

Tab. V.  $Sr Cl_2$  ( $m = 158.4$ ).

Konz. $n$	Lösungswärme $L$
0.03125	+ 80.490 $\pm$ 0.020 gkal
0.0625	+ 80.168 $\pm$ 0.017 »
0.1250	+ 79.711 $\pm$ 0.021 »
0.2500	+ 78.871 $\pm$ 0.011 »
0.5000	+ 77.278 $\pm$ 0.009 »
1.0000	+ 75.051 $\pm$ 0.003 »
2.0000	+ 71.107 $\pm$ 0.003 »

Tab. VI.  $Ba Cl_2$  ( $m = 208.1$ ).

Konz. $n$	Lösungswärme $L$
0.03125	+ 9.565 $\pm$ 0.023 gkal
0.0625	+ 9.341 $\pm$ 0.024 »
0.1250	+ 8.991 $\pm$ 0.028 »
0.2500	+ 8.447 $\pm$ 0.009 »
0.5000	+ 7.606 $\pm$ 0.011 »
0.9999	+ 6.743 $\pm$ 0.011 »
2.0000	+ 5.392 $\pm$ 0.003 »

5. Wie die Zahlen zeigen, sind die Lösungswärmen der  $Na$ -,  $K$ - und  $NH_4$ -Kloride negativ, d. h. es wird Wärme bei der Lösung gebunden; dagegen sind die Lösungswärmen der  $Ca$ -,  $Sr$ - und  $Ba$ -Kloride positiv, d. h. es wird bei der Lösung Wärme freigemacht. Zu demselben Resultate gelangte THOMSEN. Das verschiedene Verhalten ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die Lösungswärme ein Ausdruck eines komplizierten Prozesses ist: das feste Salz wird in flüssige Form überführt und wird in der Flüssigkeit verteilt, erleidet somit eine Volumenänderung, und zuletzt bilden die Moleküle der Lösung eine homogene Flüssigkeit, wozu kommt dass die Moleküle des Salzes teilweise in Ionenzerspalten werden.

THOMSEN hat weiter gefunden, dass die Lösungswärmen der Verbindungen von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen mit Halogenen um so grösser sind, um je grösser das Atomgewicht des Halogens und um je kleiner das Atomgewicht des Metalls ist. Die letztere Regel stimmt

auch nach meinen Beobachtungen sowohl für die Alkalikloride wie für die Erdalkalikloride, indem man auch das Vorzeichen beachten muss, dagegen passt das Ammoniumklorid nicht in dieser Beziehung in die Reihe der Alkalikloride ein.

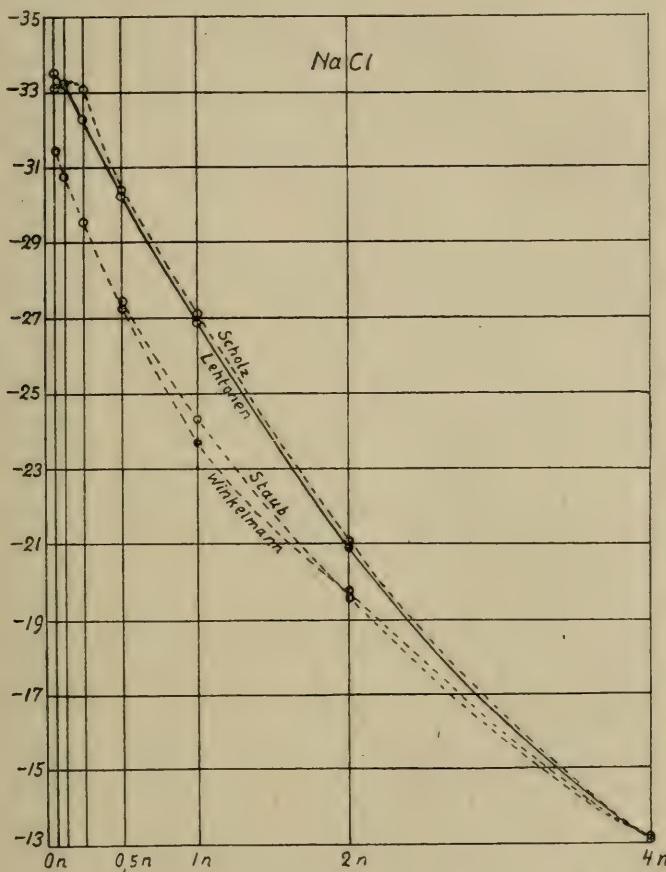


Fig. 1.

Mit wachsender Konzentration der Lösung nimmt die Lösungswärme, numerisch genommen, ab, in verschiedenen Fällen aber in verschiedener Weise, ohne bestimmte Gesetzmässigkeit, was mit der verschiedenen Dissoziation in erster Linie zusammenhängen mag. Ich habe keine Formeln für diese Abhängigkeit aufgestellt, die Resultate aber graphisch in den Figuren 1, 2 und 3 dargestellt, mit der Konzentration als Abszisse und der Lösungswärme als Ordinate. Die Kurven für  $Na Cl$ ,  $KCl$  sind

konkav nach unten, die Kurven für  $NH_4 Cl$ ,  $Ca Cl_2$ ,  $Sr Cl_2$  und  $Ba Cl_2$  konvex nach unten.

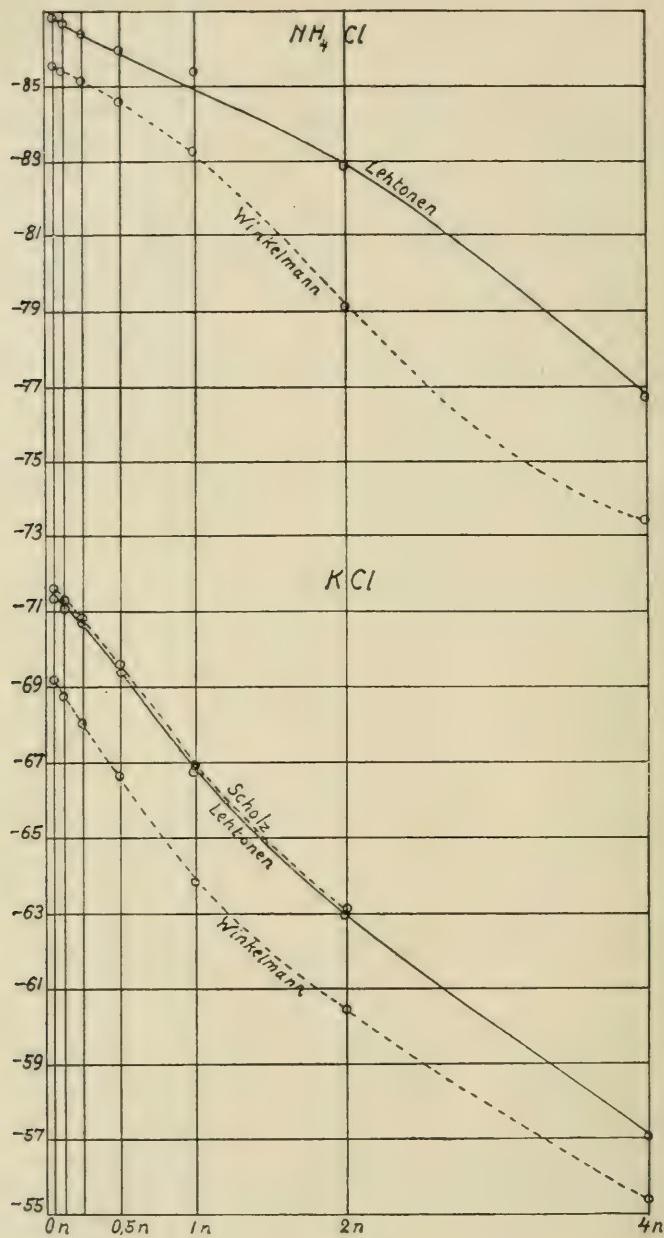


Fig. 2.

Bei WINKELMANN<sup>1)</sup> kommen folgende Ausdrücke für die Abhängigkeit der Lösungswärme von  $NaCl$ -,  $KCl$ - und  $NH_4Cl$ -Lösungen bei

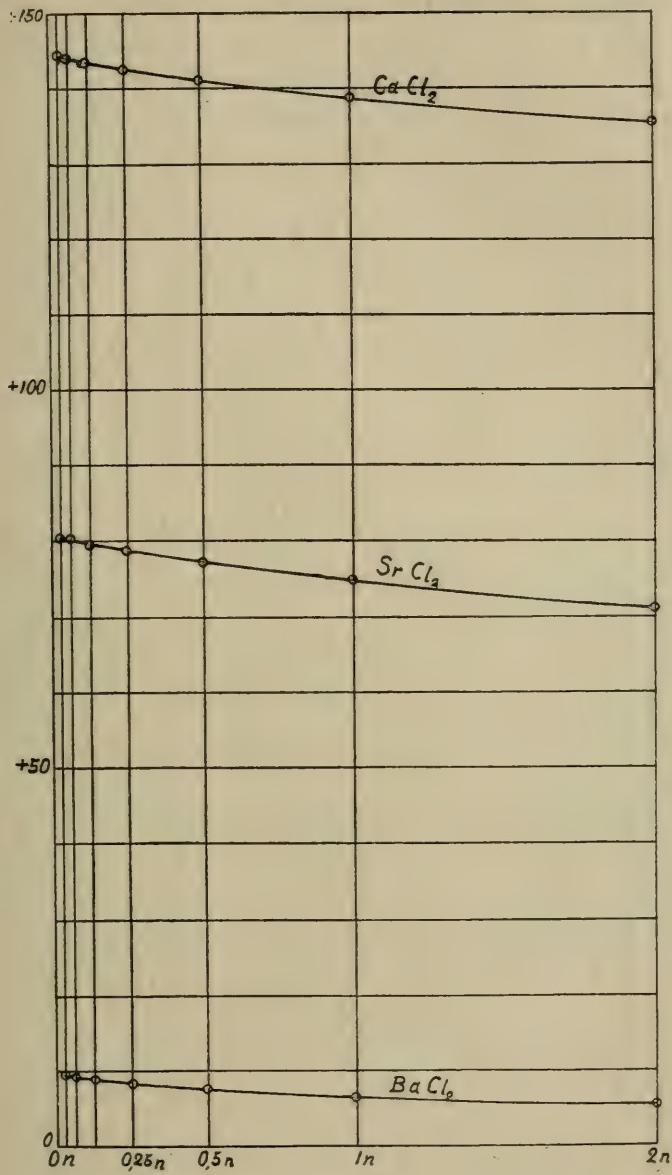


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 149, 1, 1873.

$0^{\circ}\text{C}$  von der Salzkonzentration vor, wobei  $p$  Gewichtsprozente des Salzes bezeichnet und zwei verschiedene Gleichungen sich als nöthig erwiesen, bez. für kleinere und grössere Werte von  $p$ .

### *Na Cl-Lösungen.*

$$L = 32.1 - 1.837 p + 0.0687 p^2, \text{ bis } p = 11.2,$$

$$L = 28.62 - 0.8475 p + 0.00791 p^2.$$

### *K Cl-Lösungen.*

$$L = 69.48 - 0.75 p, \text{ bis } p = 9.6,$$

$$L = 65.54 - 0.34 p.$$

### *NH<sub>4</sub>Cl-Lösungen.*

$$L = 85.66 - 0.357 n - 0.0192 p^2, \text{ bis } p = 9.98,$$

$$L = 78.26 + 0.387 n - 0.0287 p^2.$$

Die Art der Konkavität dieser Curven ist dieselbe wie bei meinen Versuchen, nur hat man bei den *KCl*-Lösungen zwei besondere geradlinige Stücke.

6. Untersuchungen über die Lösungswärme gibt es bekanntlich viele; hier seien nur erwähnt die nach der Mischungsmethode von PERSON<sup>1)</sup>, WINKELMANN<sup>2)</sup>, EDV. VON STACKELBERG<sup>3)</sup> und JULIUS THOMSEN<sup>4)</sup> ausgeführten sowie die mittelst des Eiskalorimeters von R. SCHOLZ<sup>5)</sup> und G. STAUB<sup>6)</sup> ausgeführten. In Bezug auf *Na Cl*-, *KCl*- und *NH<sub>4</sub> Cl*-Lösungen kann ein Vergleich mit meinen Messungen angestellt werden, wie die Tabellen VII, VIII und IX und die entsprechenden Kurven in den Fig. 1, 2 und 3 zeigen, dagegen nicht in Bezug auf die Erdalkalikloride, für welche Bestimmungen bei  $18^{\circ}\text{C}$  zwar bei THOMSEN vorkommen, aber nur für eine einzige Konzentration.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. **33**, 449, 1847.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Zs. für phys. Chemie, 1896, 1898.

<sup>4)</sup> Thermochemische Untersuchungen III, 1883.

<sup>5)</sup> Wied. Ann. **44**, 193, 1892.

<sup>6)</sup> Inaug.-Diss., Zürich, 1890.

Tab. VII. Lösungswärmen von  $NaCl$ -Lösungen.

<i>n</i>	Scholz	Staub	Winkelmann	Lehtonen
0.0625	— 33.07	—	— 31.43	— 33.52
0.1250	— 33.25	—	— 30.80	— 33.17
0.2500	— 33.62	—	— 29.56	— 32.26
0.5000	— 30.60	— 27.48	— 27.31	— 30.31
1.0000	— 27.13	— 24.37	— 23.71	— 26.91
2.0000	— 21.02	— 19.58	— 19.79	— 20.90
4.0000	— 13.18	— 13.07	— 13.16	— 13.11

Tab. VIII. Lös.wärmen von  $KCl$ -Lösungen.

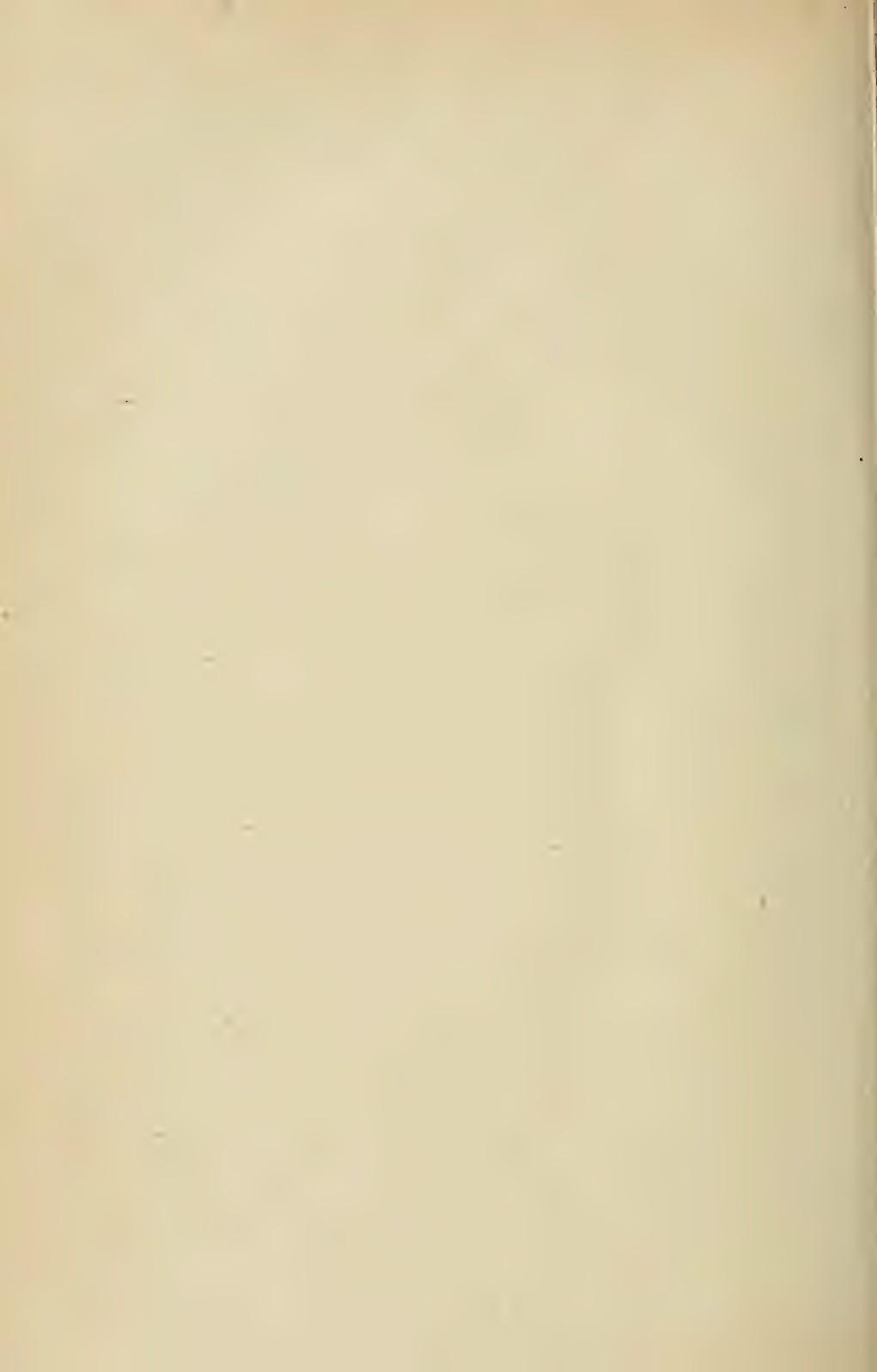
<i>n</i>	Scholz	Winkelmann	Lehtonen
0.0625	— 71.59	— 69.13	— 71.40
0.1250	— 71.30	— 68.78	— 71.11
0.2500	— 70.86	— 68.08	— 70.73
0.5000	— 69.59	— 66.68	— 69.41
1.0000	— 66.95	— 63.89	— 66.80
2.0000	— 63.15	— 60.47	— 63.02
4.0000	—	— 55.39	— 57.04

Tab. IX. Lös.wärmen von  $NH_4Cl$ -Lösungen.

<i>n</i>	Winkelmann	Lehtonen
0.0625	— 85.54	— 86.88
0.1250	— 85.41	— 86.60
0.2500	— 85.15	— 86.41
0.5000	— 84.57	— 85.99
1.0000	— 83.22	— 85.39
2.0000	— 79.12	— 82.91
4.0000	— 73.41	— 76.70

Bei  $NaCl$  sind, numerisch gerechnet, STAUBS und WINCKELMANNS Werte kleiner wie SCHOLZ's und die meinigen, die gut zusammengehen. Bei  $KCl$  stimmen meine Werte gut mit SCHOLZ's, aber die Werte von WINCKELMANN, welche nach einer abweichenden Methode gewonnen sind, sind durchgehend kleiner. Dasselbe gilt für meine und WINCKELMANNS Werte bei  $NH_4Cl$ .

Diese Arbeit wurde im Winter 1916—1917 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.



# Bestimmung der optischen Brechungsquotienten von Kalziumnitratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen

von

GUSTAV AHLMAN und GÖSTA ENROOS.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 44).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Die vorliegende Arbeit umfasst die Bestimmung des optischen Brechungskoeffizienten für vier Lösungen von Kalziumnitrat in Wasser, mit nahe 4.4, 8.7, 13.2 und 17.4 Gewichtsprozent des (wasserfreien) Nitrates, und bei neun verschiedenen Temperaturen im Intervall von 15° bis 35° C. Die Bestimmungen wurden mit einem dem Laboratorium angehörenden Totalrefraktometer nach PULFRICH ausgeführt, das in einer Arbeit der Herren KOSKINEN und SAARIALHO näher beschrieben ist<sup>1)</sup>. Die Nullpunktkskorrektion des Instrumentes betrug — 2.0'. Um die Bestimmung eines Brechungsquotienten bei der Temperatur  $t$  vorzunehmen, liess man die Temperatur der Lösung langsam zu einem Maximum bei etwa  $(t + 1)^\circ$  wachsen und nachher wieder unter  $t^\circ$  fallen und machte Winkelablesungen bei  $(t - 0.2)^\circ$ ,  $t^\circ$  und  $(t + 0.2)^\circ$  bei steigender Temperatur sowie bei  $(t + 0.2)^\circ$ ,  $t^\circ$  und  $(t - 0.2)^\circ$  bei fallender Temperatur. Das Mittel der sechs Werte wurde dann der Temperatur  $t^\circ$  zugeordnet.

---

<sup>1)</sup> Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von Bariumnitratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. Acta Soc. Scient. Fenn. T. XLI, N:o 6, 1912.

Ausser den Brechungsquotienten wurden die Ausdehnungskoeffizienten und die Dichten der Lösungen bestimmt, mit Hülfe von Pyknometermessungen, und zwar so, dass das Pyknometer sowohl bei langsam fallender Temperatur bis zum Strich gefüllt wurde (Methode *a*), wie bei langsam steigender Temperatur (Methode *b*).

Bezeichnen  $p_o$  und  $p$  die Gewichte der im Pyknometer enthaltenen Flüssigkeit bei den Temperaturen  $t_o$  und  $t$ ,  $3\beta (= 0.000025)$  den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases,  $w_o$  das Gewicht reines Wasser, das das Pyknometer bei  $t_o^o$  aufnimmt,  $Q_o$  dessen Dichte,  $\lambda$  die Dichte der Luft, so gilt für den Ausdehnungskoeffizienten  $a$  der Lösung<sup>1)</sup>

$$(1) \quad a = 3\beta \frac{p_o}{p} + \frac{1}{t - t_o} \frac{p_o - p}{p}$$

und für die Dichte der Lösung bei  $t_o^o$ , in Bezug auf Wasser von  $4^\circ$ ,

$$(2) \quad d_{t_o/4} = \left[ \frac{p}{w_o} (Q_o - \lambda) + \lambda \right] \left[ 1 + \frac{p_o - p}{p} \left( 1 + 3\beta (t - t_o) \right) + \frac{(p_o - p)^2}{p^2} \right],$$

in welcher letzteren Gleichung der Ausdehnungskoeffizient  $a$  nicht mehr enthalten ist. Für die Dichte bei  $t^o$  hat man, mit dem verwendeten Werte  $t_o = 17.5$ ,

$$(3) \quad d_t = d_{17.5} [1 + a(17.5 - t)]$$

und ausserdem ist

$$(4) \quad d_{17.5/17.5} = d_{17.5/4} : Q_{17.5},$$

wo  $Q_{17.5}$  die Dichte des reinen Wassers bei  $17.5^\circ$  bezeichnet.

Weil das  $Ca(NO_3)_2$  Salz hygroskopisch ist, konnten die Lösungen nicht so zubereitet werden, dass man bestimmte Gewichtsmengen des Salzes in bestimmten Wassermengen auflöste, sondern wurden, unter Benutzung der folgenden GERLACH'schen Tabelle der Dichten von  $Ca(NO_3)_2$ -Lösungen in Wasser

<sup>1)</sup> Vergl. Y. SOMERSALO, Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von Ammoniumnitratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. Öfvers. af Finska Vet. Soc:s förhandl. Bd. LVI, 1913—1914, A. N:o 10.

Gewichtsproz. wasserfreies Salz	Dichte $d_{17,5/17,5}$	Gewichtsproz. wasserfreies Salz	Dichte $d_{17,5/17,5}$
2%	1,015	14%	1,111
4	1,030	16	1,128
6	1,046	18	1,146
8	1,061	20	1,163
10	1,076	24	1,202
12	1,093		

nach Areometerbeobachtungen Lösungen von gewisser annähernden Dichte hergestellt, deren genaue Dichte dann durch umfassende Pyknometerbeobachtungen ermittelt wurde.

Bei der Hauptarbeit wurde für jede Lösung und jede Temperatur zuerst eine Dichtebestimmung nach der Methode *a*, dann eine Refraktometerbestimmung und nachher wieder eine Dichtebestimmung nach der Methode *b* ausgeführt. Bei den Refraktometerbestimmungen wurde *Na*-Licht benutzt.

Aus den Dichtemessungen berechnete man nach der Formel (2) folgende Dichten  $d_{17,5/4}$  der angewandten vier Lösungen.

Tab. I. Dichte  $d_{17,5/4}$  von Kalziumnitratlösungen.

Temp. $t$	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV
10°,0	1,03268	1,06567	1,10358	1,14018
12,5	273	573	368	031
15,0	280	583	377	041
20,0	294	601	403	067
22,5	302	611	414	082
25,0	312	621	424	094
27,5	321	633	439	108
30,0	332	646	450	121
32,5	341	658	466	137
35,0	355	674	483	155
Mittel:	1,03308	1,06616	1,10418	1,14085

Die Werte zeigen bei jeder Lösung einen ausgesprochenen Gang. Nur die drei ersten Dezimale der Mittelwerte können als sicher richtig angesehen werden. Aus der GERLACH'schen Tabelle, welche auch nicht

mehr Ziffern gibt, berechnet man jetzt durch Interpolation die folgenden Gewichtsprozente der Lösungen.

Lösung I,	Gewichtsprozent Salz	4.38 %
» II	»	8.67
» III	»	13.22
» IV	»	17.44

Die Bestimmungen der Brechungsquotienten der Lösungen und des reinen Wassers ergaben:

Tab. II. Brechungsquotienten  $n_p$  von Kalziumnitratlösungen.

Temp. $t$	Reines Wasser	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV
15°,0	1,33351	1,34153	1,34915	1,35768	1,36570
17,5	329	126	882	729	534
20,0	304	104	848	697	493
22,5	278	076	822	665	449
25,0	257	041	779	629	408
27,5	233	010	740	588	366
30,0	203	3981	711	545	323
32,5	181	949	668	512	277
35,0	149	914	629	473	239

Zum Vergleich mögen folgende Bestimmungen verschiedener Forscher der Brechungsquotienten für Wasser und Luft, bei Verwendung von Na-Licht, dienen.

Brechungsquotienten  $n_o$  für Wasser und Luft, Na-Licht.

Beobachter	$t = 15^\circ$	$t = 20^\circ$	$t = 30^\circ$
Rühlmann . . . . .	1,33329	1,33295	1,33200
G. Wiedemann . . . . .	1,33333	1,33291	—
Ketteler . . . . .	—	—	1,33188
Jamin . . . . .	1,33339	1,33300	1,33191
L. Lorentz . . . . .	1,33339	1,33301	1,33203
Dufet . . . . .	1,33332	1,33292	1,33186
Walter. . . . .	1,33339	1,33299	1,33194
Die Verfasser . . . . .	1,33351	1,33304	1,33203

Für die sog. Brechungsquotientzunahmen ( $n_p - n_o$ ):  $p$  berechnet man

Tab. III. Brechungsquotientzunahmen.

Temp. $t$	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV
15°,0	0,00183	0,00180	0,00183	0,00184
17,5	182	179	182	184
20,0	183	178	181	183
22,5	182	178	181	182
25,0	179	176	179	181
27,5	177	174	178	180
30,0	177	174	177	179
32,5	175	172	176	178
35,0	175	171	176	177

Nach der Formel (1) erhält man folgende Tabelle der Ausdehnungskoeffizienten der Kalziumnitratlösungen, wobei noch die mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Wassers nach LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen hinzugefügt sind.

Tab. IV. Mittlerer Ausdehnungskoeff.  $\alpha \cdot 10^5$  ( $t_o = 17^{\circ}.5$ ) von Kalziumnitratlösungen.

Temp. $t$	Wasser	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV
10°,0	+ 14	+ 23	+ 31	+ 39	+ 45
12,5	15	25	34	40	45
15,0	17	26	36	43	46
17,5	18	26	34	39	45
20,0	19	26	32	37	43
22,5	21	27	33	38	44
25,0	22	28	34	39	44
27,5	23	29	35	40	45
30,0	24	30	36	41	45
32,5	26	31	37	42	46
35,0	27	32	38	43	47

Bemerkenswert ist die Zunahme und nachher folgende Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten in der Nähe von 15°. Mit Benutzung

dieser Koeffizienten  $a$  erhält man gemäss (3) die Dichten  $d_{t/4}$  der Salzlösungen.

Tab. V. *Dichte  $d_{t/4}$  von Kalziumnitratlösungen.*

Temp. $t$	Wasser	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV
10,0	0,9996	1,0349	1,0686	1,1075	1,1447
12,5	94	344	680	1064	434
15,0	90	337	671	1054	422
17,5	86	331	662	1042	409
20,0	81	324	653	1032	396
22,5	76	317	644	1021	383
25,0	70	309	634	1009	371
27,5	63	301	624	1,0997	357
30,0	56	291	614	985	344
32,5	48	283	602	972	330
35,0	40	273	591	958	315

Eine letzte Tabelle gibt das Brechungsvermögen  $\frac{n-1}{d}$  bei verschiedenen Temperaturen.

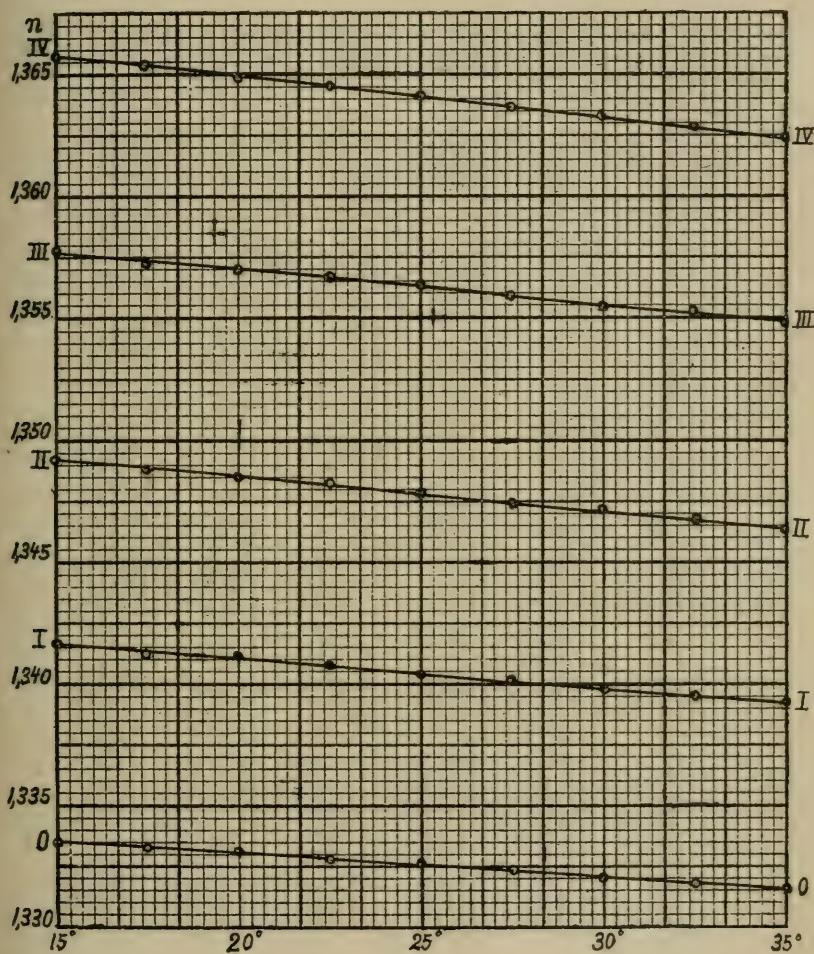
Tab. VI. *Brechungsvermögen ( $n-1$ ) :  $d$  von Kalziumnitratlösungen.*

Temp. $t$	Wasser	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV
15,0	0,3338	0,3304	0,3272	0,3236	0,3202
17,5	38	03	72	36	02
20,0	37	03	71	36	02
22,5	36	03	72	36	02
25,0	36	02	70	36	02
27,5	36	02	70	36	02
30,0	35	02	70	36	02
32,5	35	01	70	37	02
35,0	35	01	70	37	03

Die Brechungsquotienten der Kalziumnitratlösungen sind graphisch dargestellt auf der beigefügten Tafel, (auch Wasser, mit 0 bezeichnet)

net.) Frühere Werte derselben haben wir nicht in der Litteratur angetroffen.

Die Arbeit wurde im Herbst 1914 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.





# Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von Ammoniumnitrat- und Kaliumnitratlösungen sowie von einigen Gemischen aus beiden

von

A. HJ. SAVOLAHTI (GUSTAFSSON).

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 45).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Die in vorliegender Arbeit ausgeführten Bestimmungen des optischen Brechungsquotienten  $n$  für *Na*-Licht bezogen sich auf folgende Salzlösungen in Wasser und Gemische von solchen Lösungen, gegeben in Gewichtsprozenten.

Lösung	I	5 % $NH_4NO_3$ ,
»	II	10 % »
»	III	5 % $KNO_3$ ,
»	IV	10 % »
»	V	5 % $NH_4NO_3$ + 5 % $KNO_3$ , gleich viel von beiden,
»	VI	5 % $NH_4NO_3$ + 10 % $KNO_3$ , gleich viel von beiden,
»	VII	10 % $NH_4NO_3$ + 5 % $KNO_3$ , gleich viel von beiden.

Die Beobachtungen wurden ausgeführt mit einem PULFRICH'schen Totalrefraktometer mit Wärmeverrichtung, beschrieben von den Herren KOSKINEN und SAARIALHO<sup>1)</sup>, und zwar bei verschiedenen Temperaturen

<sup>1)</sup> Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von Bariumnitratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. Acta Soc. Scient. Fenn. T. XLI, N:o 6, 1912.

zwischen  $15^{\circ}\text{C}$  und  $35^{\circ}\text{C}$ . Die unten angegebenen Werte von  $n$  sind aus nahe gelegenen beobachteten Werten linear interpoliert. Der Brechungswinkel  $a$  wurde jedesmal beobachtet erst nachdem die Lösung und das umgebende Wasser in der Wärmeverrichtung einige Zeit so ziemlich dieselbe Temperatur gezeigt hatten. Durch von Zeit zu Zeit ausgeführte umfassende Bestimmungen des Brechungsquotienten des reinen Wassers, der ja genau bekannt ist, konnte auf Grund der Refraktometerformel

$$(1) \quad n = \sqrt{N^2 - \sin^2 a},$$

worin  $N = 1.62098$  war, die Nullpunktskorrektion des Brechungswinkels  $a$  ermittelt werden. Es ergab sich dabei

Temp. $t$	Winkel $a$	Korrektion
15°	67° 11',8	+3',4
20	16,6	2,4
25	22,0	1,1
30	29,3	0,8
35	37,1	0,2

Als Brechungsquotienten der sieben obigen Lösungen wurde erhalten:

Tab. I. *Brechungsquotienten n.*

Temp. $t$	Lös. I	Lös. II	Lös. III	Lös. IV	Lös. V	Lös. VI	Lös. VII
15°,0	1,33969	1,34603	1,33808	1,34300	1,33902	1,34142	1,34218
17,5	938	576	788	276	884	118	192
20,0	913	548	764	245	863	091	169
22,5	881	518	739	220	833	064	143
25,0	863	484	712	191	805	038	102
27,5	831	453	684	153	773	002	085
30,0	806	414	653	125	736	3962	056
32,5	776	380	625	088	708	934	020
35,0	745	344	597	053	672	897	3975

Diese Werte  $n$  können bei jeder Lösung als Funktionen der Temperatur mit einer gewissen Genauigkeit durch eine Gerade und noch besser durch eine Parabel dargestellt werden, am besten in der Form

$$(2) \quad 1000 n = A + B(t - 25) + C(t - 25)^2.$$

Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden folgende Parabeln berechnet:

- Lös. I  $1000 n = 1338.589 - 0.1097 (t - 25) + 0.00021 (t - 25)^2$ ,  
 » II  $1000 n = 1344.8487 - 0.1304 (t - 25) - 0.00117 (t - 25)^2$ ,  
 » III  $1000 n = 1337.1164 - 0.1073 (t - 25) - 0.00092 (t - 25)^2$ ,  
 » IV  $1000 n = 1341.8841 - 0.1239 (t - 25) - 0.00119 (t - 25)^2$ ,  
 » V  $1000 n = 1338.0439 - 0.1174 (t - 25) - 0.00170 (t - 25)^2$ ,  
 » VI  $1000 n = 1340.3369 - 0.1234 (t - 25) - 0.00147 (t - 25)^2$ ,  
 » VII  $1000 n = 1341.1264 - 0.1181 (t - 25) - 0.00143 (t - 25)^2$ .

Die folgende Tabelle II gibt die aus den Parabeln berechneten Werte von  $n$  sowie die Unterschiede  $\Delta$  zwischen den beobachteten und den berechneten Werten.

Tab. II. Berechnete Brechungsquotienten  $n$ . Differenzen.

Temp. $t$	Lös. I	$\Delta \cdot 10^3$	Lös. II	$\Delta \cdot 10^3$	Lös. III	$\Delta \cdot 10^3$	Lös. IV	$\Delta \cdot 10^3$
15,0	1,33966	+3	1,34603	0	1,33809	-1	1,34300	0
17,5	940	-2	576	0	787	+1	275	+1
20,0	913	0	547	+1	763	+1	247	-2
22,5	886	-5	517	+1	738	+1	219	+1
25,0	859	+4	484	0	712	0	188	+3
27,5	831	0	452	+1	684	0	156	-3
30,0	804	+2	416	-2	655	-2	123	+2
32,5	775	+1	380	0	626	-1	089	-1
35,0	747	-2	343	+1	595	+2	052	+1

Tab. II. Fortsetzung.

Temp. $t$	Lös. V	$\Delta \cdot 10^5$	Lös. VI	$\Delta \cdot 10^5$	Lös. VII	$\Delta \cdot 10^5$
15,0	1,33904	-2	1,34142	0	1,34216	+2
17,5	883	+1	118	0	193	-1
20,0	859	+4	091	0	168	+1
22,5	833	0	064	0	141	+2
25,0	804	+1	034	+4	112	-10
27,5	774	-1	002	0	082	+3
30,0	741	-5	3968	-6	050	+6
32,5	707	+1	933	+1	016	+4
35,0	670	+2	896	+1	3980	-5

Die Zahlen sprechen von der bedeutenden Genauigkeit der Beobachtungen der Brechungsquotienten. Die beigefügte Figur stellt die direkt beobachteten Werte derselben sowie die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Parabeln dar.

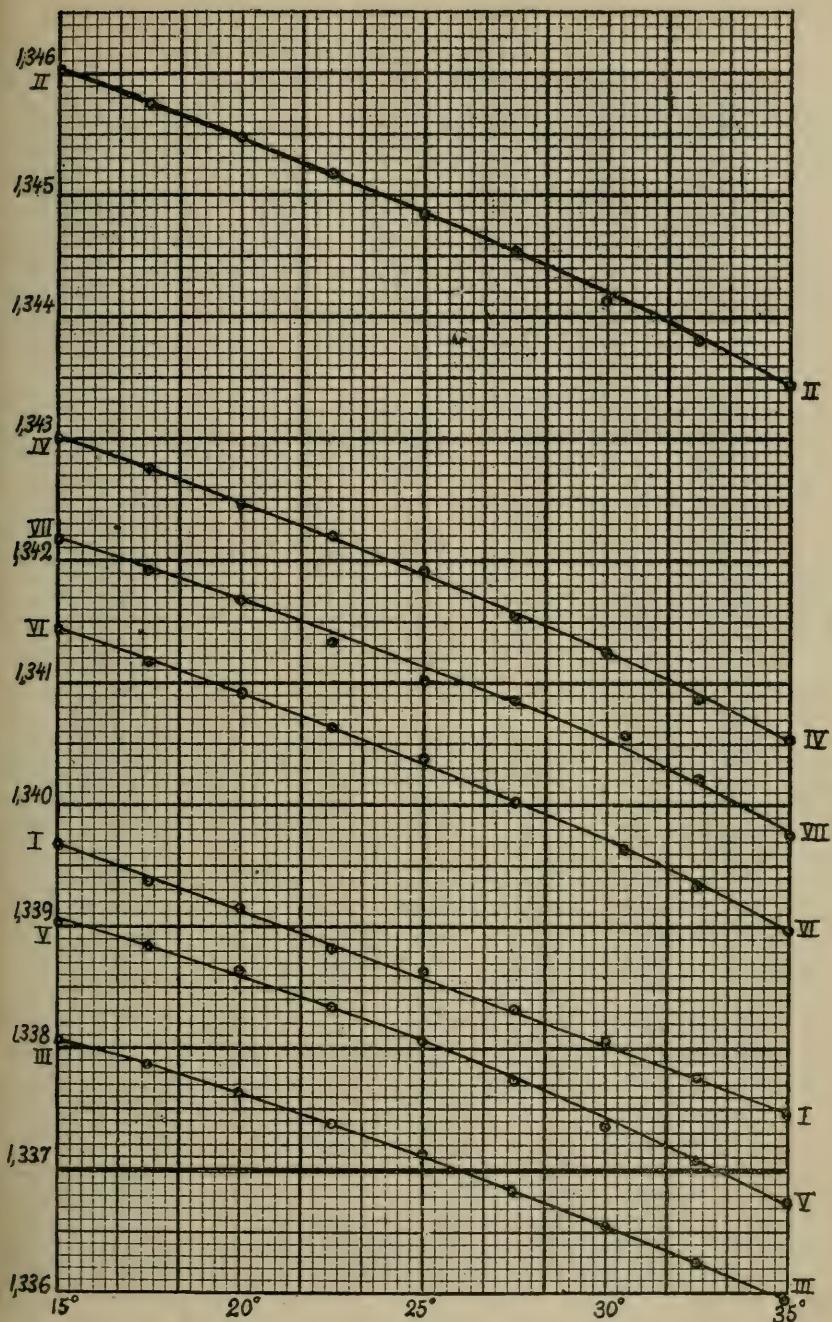
Ausser den Brechungsquotienten wurden auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  sowie die Dichten  $d$  der sieben Salzlösungen bestimmt, und zwar nach der pyknometrischen Methode. Man hat hierzu die Formeln

$$(3) \quad \alpha = 3\beta \frac{p_o}{p} + \frac{1}{t - t_o} \frac{p_o - p}{p},$$

$$(4) \quad d_{t_o/4} = \left[ \frac{p}{w_o} (Q_o - \lambda) + \lambda \right] \frac{1 + 3\beta (t_o - t)}{1 + \alpha (t_o - t)},$$

$$(5) \quad d_t = d_{17,5} [1 + \alpha (17,5 - t)],$$

worin  $p_o$  und  $p$  die Gewichte der Mengen der Lösung im Pyknometer bei den Temperaturen  $t_o = 17,5$  und  $t$  bez.,  $3\beta = 0,000025$  der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases,  $w_o$  das Gewicht reines Wasser, das das Pyknometer bei  $t_o$  aufnimmt,  $Q_o$  dessen Dichte und  $\lambda$  die Dichte der Luft sind.



Für die Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  wurde erhalten:

Tab. III. *Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha \cdot 10^5$ .*

Temp. $t$	Lös. I	Lös. II	Lös. III	Lös. IV	Lös. V	Lös. VI	Lös. VII
15°,0	22,0	30,3	24,2	28,5	21,8	26,5	26,7
20,0	25,8	30,4	30,6	31,0	25,6	29,1	29,2
22,5	26,5	32,3	29,4	32,9	27,0	30,4	30,5
25,0	28,4	33,4	29,4	33,6	28,7	31,3	31,0
27,5	29,4	34,3	31,1	35,5	29,6	32,7	31,5
30,0	31,1	35,5	31,8	36,1	30,9	33,5	32,9
32,5	32,9	37,1	33,1	37,9	32,2	34,3	34,1
35,0	34,7	38,6	34,3	39,2	33,4	35,8	35,3

Ähnlich den Brechungsquotienten sind diese Werte nach der Methode der kleinsten Quadrate durch Parabeln von der Form

$$(6) \quad 10^5 \alpha = A + B(t - 25) + C(t - 25)^2$$

dargestellt, wobei jedoch der leichteren Koeffizientenberechnung wegen die der Temperatur  $t = 32^{\circ}.5 = 25^{\circ} + (25^{\circ} - 17^{\circ}.5)$  entsprechenden Werte weggelassen wurden. Es ergab sich

$$\begin{aligned} \text{Lös. I } 10^5 \alpha &= 28.204 + 0.612(t - 25) + 0.0018(t - 25)^2, \\ \text{» II } 10^5 \alpha &= 33.075 + 0.434(t - 25) + 0.0128(t - 25)^2, \\ \text{» III } 10^5 \alpha &= 30.495 + 0.424(t - 25) - 0.0101(t - 25)^2, \\ \text{» IV } 10^5 \alpha &= 33.844 + 0.530(t - 25) - 0.0004(t - 25)^2, \\ \text{» V } 10^5 \alpha &= 28.473 + 0.567(t - 25) - 0.0088(t - 25)^2, \\ \text{» VI } 10^5 \alpha &= 31.440 + 0.460(t - 25) - 0.0030(t - 25)^2, \\ \text{» VII } 10^5 \alpha &= 31.018 + 0.407(t - 25) - 0.0001(t - 25)^2. \end{aligned}$$

Die auf Grund hierauf ausgeglichenen Werte des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  sind enthalten in folgender Tabelle. Die Differenzen zwischen denselben und den direkt beobachteten Werten betragen höchstens zwei Einheiten der fünften Dezimale.

Tab. IV. Ausgeglichene Ausdehnungskoeffizienten  $a \cdot 10^5$ .

Temp. $t$	Lös. I	Lös. II	Lös. III	Lös. IV	Lös. V	Lös. VI	Lös. VII
15°,0	22,2	30,0	25,2	28,5	21,9	26,5	26,9
17,5	23,7	30,5	26,7	29,8	23,7	27,8	27,9
20,0	25,1	31,2	28,1	31,1	25,4	29,0	28,9
22,5	26,6	32,0	29,3	32,5	27,0	30,2	30,0
25,0	28,2	33,0	30,4	33,8	28,4	31,4	31,0
27,5	29,7	34,2	31,4	35,1	29,8	32,5	32,0
30,0	31,3	35,5	32,3	36,4	31,0	33,6	33,0
32,5	32,8	37,0	33,1	37,8	32,2	34,7	34,0
35,0	34,5	38,7	33,7	39,1	33,2	35,7	35,0

Nachdem die obigen Ausdehnungskoeffizienten erhalten waren, ergaben sich gemäss der Formel (4) für die Dichten der Salzlösungen bei der Temperatur  $t_0 = 17^{\circ}.5$  die folgenden Werte:

Tab. V. Dichten bei der Temperatur  $t_0 = 17^{\circ}.5$ .

Bestim. Temp. $t$	Lös. I	Lös. II	Lös. III	Lös. IV	Lös. V	Lös. VI	Lös. VII
15°,0	1,0193	1,0403	1,0310	1,0635	1,0251	1,0413	1,0357
17,5	193	403	310	635	251	413	357
20,0	193	403	310	635	251	413	357
22,5	193	403	310	639	251	413	356
25,0	193	402	311	635	251	413	357
27,5	193	403	311	635	251	413	357
Mittel:	1,0193	1,0403	1,0311	1,0636	1,0251	1,0413	1,0357

Ferner wurden nach der Formel (5) die folgenden Dichten der Lösungen bei den verschiedenen Temperaturen berechnet:

Tab. VI. Dichten  $d_t$  bei verschiedenen Temperaturen  $t$ .

Temp. $t$	Lös. I	Lös. II	Lös. III	Lös. IV	Lös. V	Lös. VI	Lös. VII
15°,0	1,0198	1,0410	1,0316	1,0643	1,0256	1,0420	1,0364
17,5	193	403	310	636	251	413	357
20,0	187	395	303	628	245	406	350
22,5	180	387	295	619	238	398	342
25,0	172	378	287	609	230	389	333
27,5	163	368	278	599	221	380	324
30,0	154	357	269	588	212	370	315
32,5	143	346	259	576	202	359	305
35,0	132	333	250	564	192	349	294

Für das Brechungsvermögen der Salzlösungen in Bezug auf Luft

$$\frac{n - 1}{d}$$

berechnet man aus den Werten in den Tabellen II und VI:

Tab. VII. Brechungsvermögen  $(n - 1) : d$ .

Temp. $t$	Lös. I	Lös. II	Lös. III	Lös. IV	Lös. V	Lös. VI	Lös. VII
15°,0	0,3330	0,3324	0,3277	0,3222	0,3305	0,3276	0,3301
17,5	30	23	77	22	05	76	01
20,0	29	23	77	22	04	76	01
22,5	29	23	77	22	04	76	01
25,0	29	23	77	22	04	75	01
27,5	29	23	77	22	04	75	01
30,0	29	23	77	22	04	75	01
32,5	30	23	77	23	03	75	00
35,0	30	23	77	23	03	75	00

In Bezug auf das Vakuum statt in Bezug auf Luft ist das Brechungsvermögen

$$\frac{nv - 1}{d},$$

wo  $\nu = 1.00027$  den Brechungsquotienten der umgebenden Luft in Bezug auf das Vakuum bezeichnet. Man erhält die Werte dieses absoluten Brechungsvermögens aus den Werten in der Tabelle VII durch Anbringen der Korrektion  $n (\nu - 1) : d$ , und zwar ergibt sich:

Tab. VIII. *Absolutes Brechungsvermögen ( $\nu - 1$ ) : d.*

Temp. $t$	Lös. I	Lös. II	Lös. III	Lös. IV	Lös. V	Lös. VI	Lös. VII
15°,0	0,3333	0,3327	0,3280	0,3225	0,3308	0,3279	0,3304
17,5	33	26	80	25	08	79	04
20,0	32	26	80	25	07	79	04
22,5	32	26	80	25	07	79	04
25,0	32	26	80	25	07	78	04
27,5	32	26	80	25	07	78	04
30,0	32	26	80	25	07	78	04
32,5	33	26	80	26	06	78	03
35,0	33	26	80	26	06	78	03

Zuletzt werde gefragt, ob die gewöhnliche Mischungsregel für das Brechungsvermögen  $B$  gilt, d. h. die Formel

$$(7) \quad (p_1 + p_2) B = p_1 B_1 + p_2 B_2,$$

worin  $p_1$  und  $p_2$  die Gewichte,  $B_1$  und  $B_2$  das Brechungsvermögen der Komponenten und  $B$  das Brechungsvermögen der Mischung sind. Bei den hier in Betracht kommenden drei Lösungen V, VI und VII war  $p_1 = p_2$  genommen, also

$$(8) \quad B = \frac{1}{2} (B_1 + B_2).$$

Die folgende Tabelle IX enthält die so berechneten absoluten Brechungsvermögen der Gemische sowie die Differenzen  $\Delta$  mal  $10^4$  zwischen den beobachteten und berechneten Werten.

Tab. IX. Berechnete absolute Brechungsvermögen. Differenzen.

Temp. <i>t</i>	Lös. V	$\Delta \cdot 10^4$	Lös. VI	$\Delta \cdot 10^4$	Lös. VII	$\Delta \cdot 10^4$
15,0	0,3307	+ 1	0,3279	0	0,3304	0
17,5	07	+ 1	79	0	03	+ 1
20,0	06	+ 1	78	+ 1	03	+ 1
22,5	06	+ 1	78	+ 1	03	+ 1
25,0	06	+ 1	78	0	03	+ 1
27,5	06	+ 1	78	0	03	+ 1
30,0	06	+ 1	78	0	03	+ 1
32,5	07	- 1	79	- 1	03	0
35,0	07	- 1	79	- 1	03	0

Die Mischungsregel ist also in diesem Falle gültig. Dasselbe gilt auch in Bezug auf die Dichten, was jedenfalls natürlich ist.

---

Die vorliegende Arbeit ist ausgeführt im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors, im Jahre 1915.

---



---

# Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von Milch bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen

von

GERDA MINNI.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 46).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Der Zweck der Arbeit war die Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von reiner Vollmilch und Gemischen aus Milch und Wasser in verschiedenen Verhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen. Es wurden gewählt Gemische mit den folgenden Gewichtsprozenten an Milch: 5 %, 10 %, 25 %, 40 %, 50 %, 75% und 100%; die Bestimmungen geschahen bei den Temperaturen 15°, 20°, 25°, 30° und 35° C. Bei denselben wurde ein Totalrefraktometer von PULFRICH, mit Wärmeverrichtung benutzt, das von den Herren KOSKINEN und SAARIALHO näher beschrieben ist<sup>1)</sup>, und zwar wurden die Brechungswinkel  $\alpha$  der austretenden Strahlen des benutzten Na-Lichts sowohl bei langsam steigender wie bei langsam fallender Temperatur beobachtet und daraus Mittel für die genauen Temperaturen 15°, 20° . . 35° C gebildet. Die Refraktometerformel ist

$$1) \quad n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha},$$

<sup>1)</sup> Bestimmung des optischen Brechungsquotienten von Bariumnitratlösungen bei Verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. Acta Soc. Scient. Fenn. T. XLI, N:o 6, 1912.

worin  $n$  den gesuchten Brechungsquotienten der Flüssigkeit und  $N = 1.62098$  den Brechungsquotienten des Glaskörpers des Refraktometers bezeichnen.

Auch die beste Milch, wie man sie hier zu den Versuchen verwandte, bleibt in seiner prozentischen Zusammensetzung nicht vollkommen konstant; wegen der schnellen chemischen Veränderungen musste sie übrigens oft erneuert werden. Diese Umstände haben einen, wenn auch nicht sehr grossen Einfluss auf die Werte des Brechungsquotienten.

In der Milch kommen folgende Bestandteile vor: Wasser 80.3—90.2%, Kasein 1.9—4.7%, Albumin 0.2—1.6%, Stickstoffsubstanz 2—6.4%, Fett 1.5—6.5%, Milchzucker 3.2—5.7%, Asche 0.5—1.5%. Die Asche ist eine Zusammensetzung von mehreren Salzen und enthält zwar von Kalium 26.45%, Natrium 8.18%, Kalk 22.42%, Magnesia 2.59%, Eisenoxyd 0.29%, Phosphorsäure 26.28%, Schwefelsäure 2.52% und Chlor 13.95%. In Bezug auf die Zusammensetzung und die gewöhnlichen Methoden zur Untersuchung der Milch möge auf J. KÖNIGS »Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel« Bd II und III verwiesen werden. Die rein refraktometrischen Apparate gründen sich entweder auf die Anwendung eines hohlen Prismas oder auf die totale Reflexion des Lichtes. Wie der Fettgehalt der Milch nach dem Brechungsquotienten beurteilt werden kann, soll hier nicht näher erörtert werden.

Die Dichte der Milch variiert zwischen 1.0264 und 1.0368. Es wurden auch die Dichten der Vollmilch und der Gemische aus Milch und Wasser bei 18° C bestimmt und zwar mit Hilfe eines Pyknometers mit zwei Hälften und einem in Zehntel Grad geteilten Thermometer. Man hat für die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur  $t_1 = 18^\circ \text{C}$  in Bezug auf Wasser von 4° C

$$2) \quad d_{t_1/4} = \left[ \frac{m_t}{w_{t_2}} (Q_{t_2} - \lambda) + \lambda \right] \frac{1 + 3\beta(t_1 - t)}{[1 + \alpha(t_1 - t)][1 + 3\beta(t_1 - t_2)]},$$

und für den Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit zwischen  $t_1^\circ$  und  $t_2^\circ$

$$3) \quad a = 3\beta \frac{p_1}{p_2} + \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{p_1 - p_2}{p_2},$$

worin  $3\beta = 0.000024$  der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases,  $m_t$ ,  $p_1$  und  $p_2$  die Gewichte der Flüssigkeit im Pyknometer bei den Temperaturen  $t$ ,  $t_1$  und  $t_2$  bez.,  $w_{t_2}$  und  $Q_{t_2}$  Gewicht und Dichte des Wassers

im Pyknometer bei der Temperatur  $t_2$ ,  $\lambda$  die Dichte der Luft bei den Wägungen sind.

Die Resultate der Bestimmungen der Brechungsquotienten waren folgende:

Tab. I. *Brechungsquotient von Gemischen aus Milch und Wasser.*

	5 %	10 %	25 %	40 %	50 %	75 %	100 %
15°	1,338906	1,340684	1,344843	1,348781	1,351107	1,356140	1,360062
20	1,338516	1,340316	1,344422	1,348359	1,350732	1,355719	1,359690
25	1,338109	1,339875	1,344031	1,347937	1,350314	1,355281	1,359171
30	1,337879	1,339471	1,343609	1,347546	1,349858	1,354859	1,358734
35°	1,337848	1,339106	1,343203	1,347109	1,349473	1,354421	1,358312

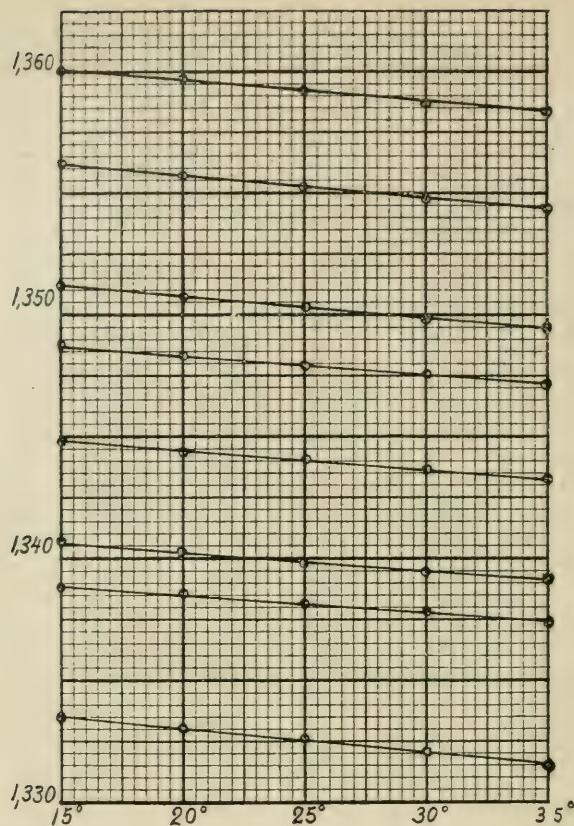
Für die Dichten bei 18° C und die zu dieser Temperatur gehörenden Ausdehnungskoeffizienten wurde gefunden:

Tab. II. *Dichten und Ausdehnungskoeffizienten der Gemische.*

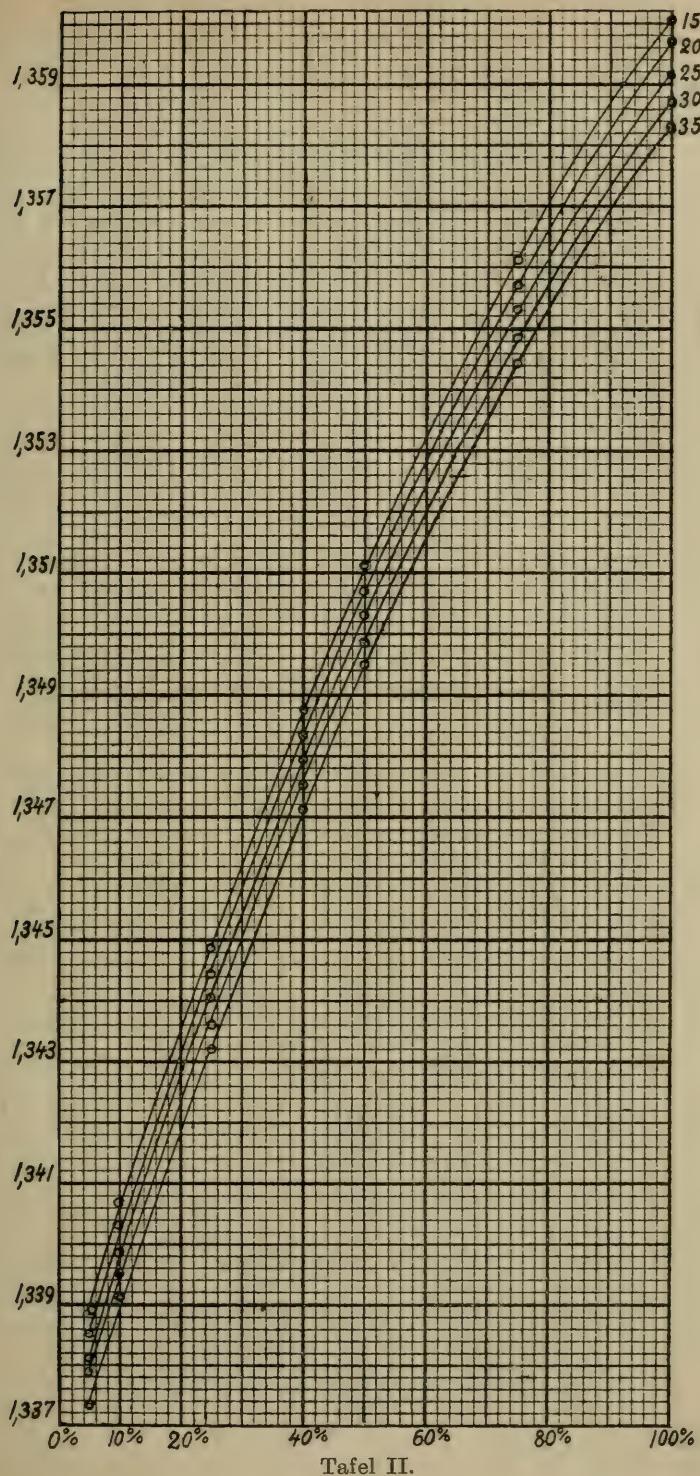
Milchgehalt	0°	5 %	10 %	25 %	40 %	50 %	75 %	100 %
Dichte $d_{18/4}$ .	0,99862	1,00518	1,00857	0,01549	1,02078	1,02370	1,02916	1,03250
Koeff $\alpha_{18}$ .	0,00018	0,000263	0,00033	0,00052	0,000715	0,000938	0,001091	0,001283

Bei konstanter Temperatur nimmt der Brechungsquotient mit wachsender Konzentration regelmässig zu, wie die Tafel II es auch zeigt. Bei konstant gehaltener Konzentration wird die Abhängigkeit des Brechungsquotienten von der Temperatur innerhalb der hier vorkommenden Grenzen ziemlich genau durch eine gerade Linie dargestellt, wie aus der Tafel I auch hervorgeht.

Die Arbeit ist im Jahre 1916 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.



Tafel I.



Tafel II.



# Über die Absorption des Lichtes in Wasserlösungen von Milch, Kalk und Lehm

von

TOIVO TUUKKANEN.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 47).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Schon in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts stellte LAMBERT für die Absorption des Lichtes in Schichten verschiedener Dicke  $d$  derselben Substanz sein Gesetz

$$(1) \quad I = I_0 e^{-kd}$$

auf. Dasselbe ist in etwas abgeänderter Form, mit  $e^{-k} = a$ ,

$$(2) \quad I = I_0 a^d.$$

Man nennt  $k$  Absorptionskonstante,  $a$  Absorptionskoeffizient, jedoch wechseln die Benennungen sehr.

Für eine Lösung von der Konzentration  $c$  erweiterte BEER das Gesetz (2) zu

$$(3) \quad I = I_0 a^{cd},$$

es hat Anwendung sowohl auf Flüssigkeiten wie auf Gase.

Während Ausnahmen von dem LAMBERT'schen Gesetze nicht haben nachgewiesen werden können, ist eine Voraussetzung des BEER'schen Gesetzes, dass das Absorptionsvermögen eines Moleküls nicht von den Nachbarmolekülen beeinflusst wird. So z. B. dürfen keine Konzentrationsänderungen entstehen oder elektrolytische Dissoziation vorkommen oder Verbindungen zwischen der aufgelösten Substanz und der

Lösung gebildet werden. Über BEERS Gesetz sind bekanntlich viele Untersuchungen ausgeführt worden, auch im hiesigen Laboratorium von Dr H. LUNELUND.

Das BEER'sche Gesetz kann man so prüfen, dass man die Konstante  $a$  in der Formel (3) durch eine Funktion  $\varphi(c, d \dots)$  der Konzentration, Schichtdicke u. s. w. ersetzt und die Gleichung

$$(4) \quad \varphi(c, d \dots) = \sqrt[cd]{\frac{I}{I_0}}$$

bildet. Ihre linke Seite muss sich aus den Versuchen als konstant ergeben, wenn das BEER'sche Gesetz gelten soll.

2. Zum Vergleichen der Lichtstärken benutzte ich ein LUMMER-BRODHUN'sches Photometer. Die Versuche wurden ausgeführt in dem mit schwarzen Wänden versehenen optischen Zimmer des Laboratoriums, wo es eine optische Bank mit 4 m langer geteilter Seala gab. Das Licht, dass durch das Absorptionsgefäß gesandt wurde, stammte von einer grösseren Nernstlampe, von etwa 60 Hefnerkerzen, und als Vergleichslampe diente zuerst eine Hefnerlampe, später aber bequemer eine kleinere Nernstlampe, deren Stärke gleich 18.31 Hefnerkerzen gefunden wurde. Der Abstand der beiden Lampenflammen betrug genau 400 cm, und das Photometer wurde durch Verschieben längs der optischen Bank auf gleiche Lichtwirkung von beiden Seiten eingestellt. Leider hatte das Photometer einen Instrumentenfehler, woraus eine Ungleichförmigkeit nach beiden Seiten entstand. Man korrigierte hierfür in der Weise, dass man doppelte Einstellungen des Photometers auf der optischen Bank vornahm, mit demselben in der einen Lage und in der umgekehrten Lage, und das Mittel der Resultate beider Beobachtungen bildete. Das Licht der stärkeren Nernstlampe ging durch das zwischen derselben und dem Photometer gestellte Absorptionsgefäß, das eine Mal wenn es nur mit dem Lösungsmittel (destilliertem Wasser) gefüllt war, das andere Mal, wenn es die zu untersuchende Lösung enthielt. Um Reflexionen des Lichtes möglichst zu vermeiden und gleiche Verhältnisse bei allen Absorptionsgefäßen zu erreichen, wurde das Licht nur durch zwei in Pappe geschnittene kreisförmige Löcher von etwa 5 cm Durchmesser durch das Gefäß geleitet.

Es sei die Intensität der Vergleichslichtquelle  $i$ , des durch das Gefäß nebst Lösungsmittel (Wasser) gegangenen Lichtes  $I_o$ , die Abstände vom Photometer zu den Spitzen dieser beiden Lichtkegel bez.  $r_i$  und  $r$ , so ist nach dem photometrischen Gesetz

$$(5) \quad \frac{I_o}{i} = \left( \frac{r}{r_i} \right)^2.$$

Enthält das Absorptionsgefäß jetzt die Lösung selbst, so treten statt  $I_o$ ,  $r$  und  $r_i$  Größen  $I$ ,  $r'$  und  $r'_i$  bez., und man erhält.

$$(6) \quad \frac{I}{i} = \left( \frac{r'}{r'_i} \right)^2.$$

Aus (5) und (6) folgt

$$(7) \quad \frac{I}{I_o} = \left( \frac{r_i r'}{r'_i r} \right)^2,$$

welche Gleichung rechts nur bekannte Größen enthält und der Berechnung der Beobachtungen zu Grunde gelegt wird.

Gemäss der Gleichung (4) erhält man jetzt

$$(8) \quad \varphi(c, d \dots) = \sqrt[cd]{\left( \frac{r_i r'}{r'_i r} \right)^2};$$

damit das BEER'sche Gesetz gelte, muss die linke Seite hier konstant sein, d. h.

$$(9) \quad \alpha = \sqrt[cd]{\left( \frac{r_i r'}{r'_i r} \right)^2}.$$

Die Absorption einer Lösung, die sich mit der Zeit verändert, kann benutzt werden, um die Änderung der Konzentration zu bestimmen, vorausgesetzt dass das BEER'sche Gesetz gilt, dass man die Anfangskonzentration kennt und dass die Konzentration während eines einzelnen Versuches sich nicht merkbar ändert. Aus (7) und (9) ergibt sich in der Tat

$$(10) \quad c = \frac{1}{d \cdot \log \alpha} \log \frac{I}{I_o}.$$

Die Intensitäten  $I$  und  $i$  der grösseren und der kleineren Nernstlampe wurden vor und nach den Versuchen mit einander verglichen, und zwar ergaben sich als Werte des Verhältnisses bez. 3.060 und 3.244, somit eine gewisse Änderung. Ein Teil hiervon mag daher röhren, dass das Photometer selbst sich während der Versuchszeit etwas änderte,

wie man aus einer gewissen Änderung der Grösse des genannten Instrumentenfehlers schliessen konnte.

3. Zuerst wurden Versuche gemacht die Absorption des Eises zu bestimmen, welche jedoch misslangen, teils auch wegen der vorgerückten Jahreszeit, denn es konnten nicht mit Hülfe von Kältemischungen genügend dicke und homogene Eisscheiben dargestellt werden, sondern nur dünne und schnell schmelzende, und das von einem Geschäft bezogene natürliche Eis war zu diesem Zweck zu inhomogen.

Es wurde deshalb zu Milchlösungen in Wasser übergangen. Es standen drei rektanguläre Absorptionsgefässe aus Glas zur Verfügung. Indem das grösste Gefäss sowohl in der Längs- wie in der Querrichtung benutzt wurde, erhielt man folgende vier Schichtdicken

- A)  $d = 6.2$  mm
- B)  $d = 44.5$  »
- C)  $d = 166.5$  »
- D)  $d = 323.0$  »

Zuerst wurde untersucht, ob das Absorptionsvermögen der Milchlösung sich während einer Beobachtungsreihe ändert, indem die Absorption derselben Lösung mit bestimmten Zwischenzeiten gemessen wurde, und zwar in vier verschiedenen Versuchen mit dem Zeitunterschied 19 Stunden zwischen dem ersten und vierten. Es war  $d = 166.5$  mm und die Konzentration  $c = \frac{1}{30}$  % und die Resultate

$r =$	244.4	244.1	243.8	239.5 cm
$400 - r =$	155.6	155.9	156.2	160.5
$I = \left( \frac{400 - r}{r} \right)^2 =$	0.405	0.408	0.411	0.449

Hier und im Folgenden ist die Intensität  $i$  der Vergleichslampe gleich 1 gesetzt worden und bezeichnet  $r$  den Abstand derselben vom Photometer, dessen Abstand von der anderen Lichtquelle dann  $400 - r$  cm ausmacht. Die Änderung des Absorptionsvermögens ist während mehrerer Stunden sehr klein und kommt für die kurze Zeit 10 Minuten eines einzelnen Versuches gar nicht in Betracht.

Nach LAMBERTS Gesetz ist die Absorption unabhängig von der Lage des Absorptionsgefäßes zwischen Lampe und Photometer. Auch dies bestätigte sich vollständig.

4. Die eigentlichen Versuche wurden so ausgeführt. Nachdem der Abstand  $r$  für das Gefäß mit Wasser gemessen worden, wurde das Wasser durch eine Milchlösung von bekannter Konzentration ersetzt und  $r$  wieder gemessen. Man liess dann die Konzentration in arithmetischer Reihe wachsen, so dass etwa zehn Werte benutzt wurden. Jedesmal wurde  $r$  aus etwa dreissig Beobachtungen bestimmt. Als die Hälfte der Beobachtungen ausgeführt war, wurde das Photometer gekehrt und ebenso viele Beobachtungen gemacht. Zuletzt wurde das Mittel genommen. — In den verschiedenen Gefäßen wurden des besseren Vergleichs wegen die Konzentrationen so gewählt, dass die Produkte  $cd$  so konstant wie möglich blieben.

Die Resultate sind in folgenden Tabellen gegeben, die außerdem die daraus berechneten Größen  $I$ ,  $\log \frac{I}{I_0}$  und  $\log \varphi = \frac{1}{cd} \log \frac{I}{I_0}$  enthalten<sup>1)</sup>.

Tab. I a. Schicht A.  $d = 62 \cdot 10^{-1}$  mm.  $I_0 = 2.579$ .

$c\%$	$cd$	$r$ em	$I$	$\log \frac{I}{I_0}$	$\log \varphi$
0,00	—	153,5	2,579	—	—
0,04	2,48	157,7	2,361	-0,0383	0,9845 - 1
0,08	4,96	162,1	2,154	-0,0782	0,9842 - 1
0,12	7,44	166,0	1,987	-0,1132	0,9847 - 1
0,16	9,92	170,5	1,812	-0,1533	0,9845 - 1
0,20	12,40	173,8	1,694	-0,1825	0,9852 - 1
0,24	14,88	176,6	1,600	-0,2072	0,9860 - 1
0,28	17,36	179,1	1,521	-0,2292	0,9868 - 1
0,32	19,84	181,6	1,446	-0,2511	0,9873 - 1
0,36	22,32	183,3	1,398	-0,2660	0,9880 - 1

Mittel:  $= \log \varphi = 0,9857 - 1$

<sup>1)</sup> Es wird hierbei  $d$  am bequemsten in Zehntel mm gerechnet, so dass z. B. mit  $c = 0,04\%$ ,  $d = 62 \cdot 10^{-1}$  mm  $cd = 2,48$  wird.

Tab. I b. Schicht *B*.  $d = 445 \cdot 10^{-1}$  mm.  $I_o = 2.546$ .

$c\%$	$ed$	$r$ em	$I$	$\log \frac{I}{I_o}$	$\log \varphi$
0,0000	—	154,1	2,546	—	—
0,0056	2,492	158,7	2,312	— 0,0419	0,9831 — 1
0,0112	4,984	163,7	2,084	— 0,0871	0,9825 — 1
0,0168	7,476	167,7	1,919	— 0,1229	0,9835 — 1
0,0224	9,968	171,7	1,768	— 0,1584	0,9841 — 1
0,0280	12,460	175,1	1,650	— 0,1885	0,9849 — 1
0,0336	14,952	177,6	1,568	— 0,2105	0,9859 — 1
0,0392	17,444	180,7	1,473	— 0,2377	0,9863 — 1
0,0448	19,936	182,8	1,412	— 0,2562	0,9871 — 1
0,0504	22,428	185,2	1,345	— 0,2771	0,9876 — 1

Mittel:  $\log \varphi = 0,9854 - 1$ Tab. I c. Schicht *C*.  $d = 1665 \cdot 10^{-1}$  mm.  $I_o = 2.595$ .

$c\%$	$ed$	$r$ cm	$I$	$\log \frac{I}{I_o}$	$\log \varphi$
0,0000	—	153,2	2,595	—	—
0,0015	2,497	157,0	2,386	— 0,0366	0,9853 — 1
0,0030	4,995	161,0	2,204	— 0,0710	0,9857 — 1
0,0045	7,492	165,4	2,012	— 0,1106	0,9852 — 1
0,0060	9,990	169,1	1,864	— 0,1436	0,9856 — 1
0,0075	12,487	172,8	1,729	— 0,1764	0,9858 — 1
0,0090	14,985	175,3	1,643	— 0,1985	0,9867 — 1
0,0105	17,482	178,1	1,552	— 0,2232	0,9872 — 1
0,0120	19,980	180,3	1,485	— 0,2425	0,9879 — 1
0,0135	22,477	182,2	1,429	— 0,2592	0,9885 — 1

Mittel:  $\log \varphi = 0,9865 - 1$

Tab. I d. Schicht D.  $d = 3230 \cdot 10^{-1}$  mm.  $I_o = 2.685$ .

$c\%$	$cd$	$r$ cm	$I$	$\log \frac{I}{I_0}$	$\log \varphi$
0,00000	—	151,6	2,685	—	—
0,00076	2,455	156,0	2,446	-0,0403	0,9835 - 1
0,00152	4,910	160,4	2,231	-0,0803	0,9836 - 1
0,00228	7,364	164,6	2,045	-0,1181	0,9839 - 1
0,00304	9,819	168,8	1,876	-0,1556	0,9841 - 1
0,00380	12,274	172,1	1,754	-0,1850	0,9849 - 1
0,00456	14,729	174,7	1,663	-0,2080	0,9859 - 1
0,00532	17,184	177,1	1,584	-0,2291	0,9867 - 1
0,00608	19,638	179,1	1,521	-0,2467	0,9874 - 1
0,00684	22,093	181,1	1,461	-0,2642	0,9883 - 1

Mittel:  $\log \varphi = 0,9854 - 1$ 

Die vier Versuchsreihen zeigen, dass  $\varphi$  ziemlich konstant in jeder bleibt. Ein schwaches Anwachsen mit wachsender Konzentration der Lösung hängt nicht davon ab, dass das Gesetz von BEER nicht gelten würde, sondern davon, dass das reflektierte Licht zu grosse Intensitäten  $I$  verursachte, um so grösser, je stärker die Lösung war. Dies ging her vor, indem ich das Licht durch verschiedene grosse Öffnungen gehen liess.

Die mittleren Werte sind:

Schicht	A	B	C	D
$\log \varphi =$	0,9857 - 1	0,9854 - 1	0,9865 - 1	0,9854 - 1
$\varphi = a =$	0,968	0,966	0,969	0,968,

somit der Absorptionskoeffizient in den verschiedenen Reihen derselbe. Für Milchlösungen in Wasser gilt somit das Beer'sche Gesetz.

Die Fig. 1 stellt graphisch die Intensität  $I$  des durch die Milch lösungen gegangenen Lichtes als Funktion des Produktes  $cd$  aus Konzentration und Schichtdicke, welches also proportional der Anzahl Moleküle im Volumeinheit ist, dar. Die vier nahe an einander liegenden Kurven haben in Übereinstimmung mit dem BEER'schen Gesetz (3) die Form von Exponentialkurven. Sie wären zusammengefallen, wenn die Milch immer von derselben Beschaffenheit gewesen wäre und besonders wenn man die Anfangswerte  $I_o$  für  $c = 0$  auf dieselbe Grösse reduziert hätte.

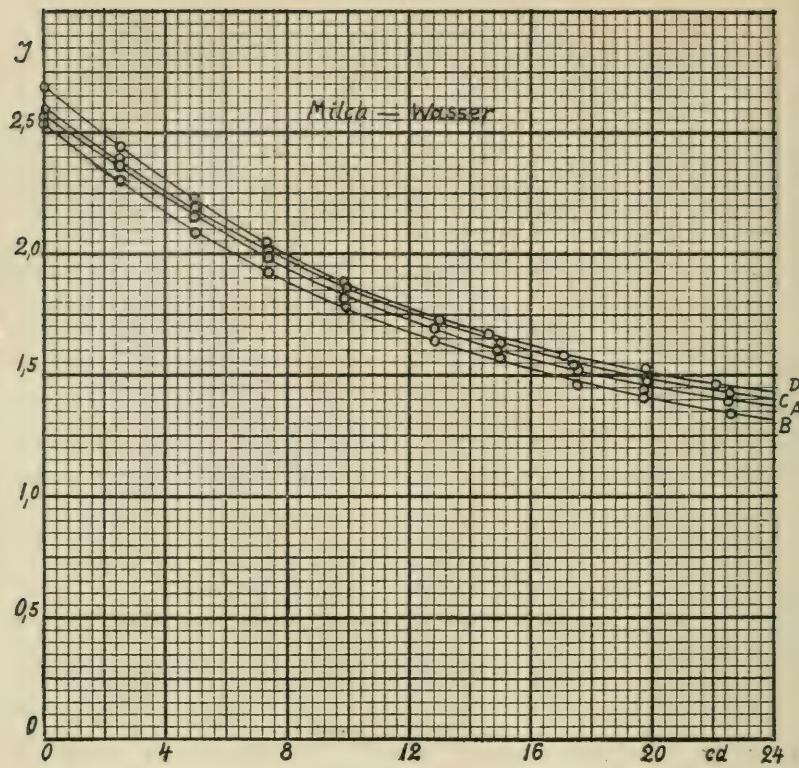
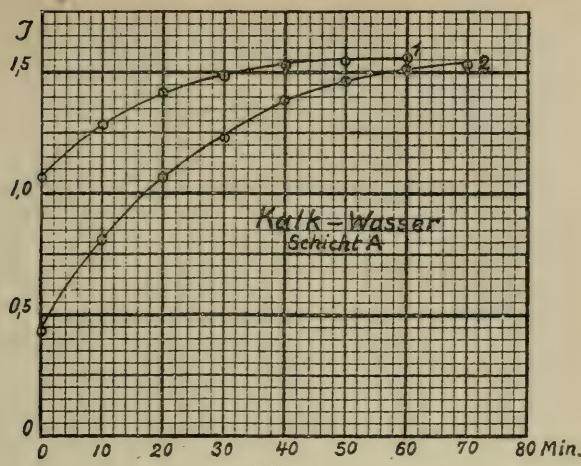


Fig. 1.

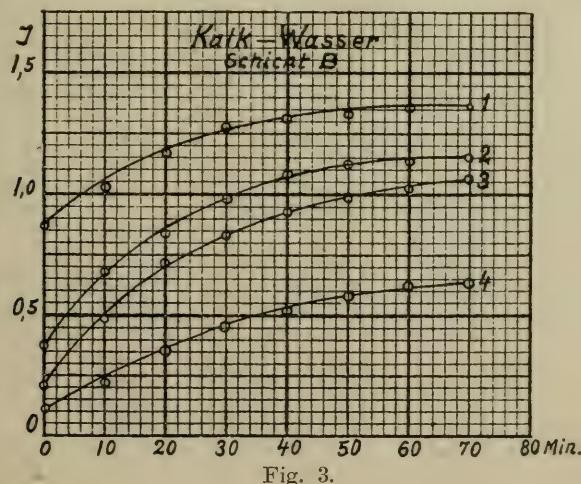
5. Bei den Lösungen, bez. Suspensionen, von Kalkmehl und von Lehm in Wasser handelte es sich nicht darum die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes, auf das man auch hier nicht zweifeln kann, zu untersuchen, sondern um die Bestimmung der Veränderung der Konzentration der Lösungen mit der Zeit, welche daher röhrt, dass sowohl das Kalkmehl wie die feinen Lehmpartikel langsam zum Boden sinken, die Konzentration der Lösung und die Absorption des Lichtes dabei abnehmen. Wegen der relativ schnellen Veränderung der Lösungen zufolge dieses Umstandes wurden jedesmal nur zwei Einstellungen des Photometers gemacht, zwischen welchen es gekehrt wurde, in Zeitintervallen von je zehn Minuten zwischen diesen Doppelversuchen. Es wurde wieder mit den vier verschiedenen Schichtdicken und mit verschiedenen ursprünglichen Konzentrationen gearbeitet. Die Resultate sind enthalten in den Tabellen II und III und die gefundenen Intensitäten des durchgegangenen Lichtes in den Figuren 2 . . 8 graphisch dargestellt.

Tab. II a. Schicht A.  $d = 6.2$  mm. Fig. 2 hierzu.Dest. Wasser.  $r = 146,6$  cm.  $I = 2,988$ .1. Kalkmehl in Wasser.  $c = 13,410$  g Kalk/9 L Wasser. (L = Liter).

$r$	196,9	187,6	182,9	180,0	178,6	178,3	178,1	
$I$	1,064	1,282	1,409	1,494	1,537	1,546	1,552	

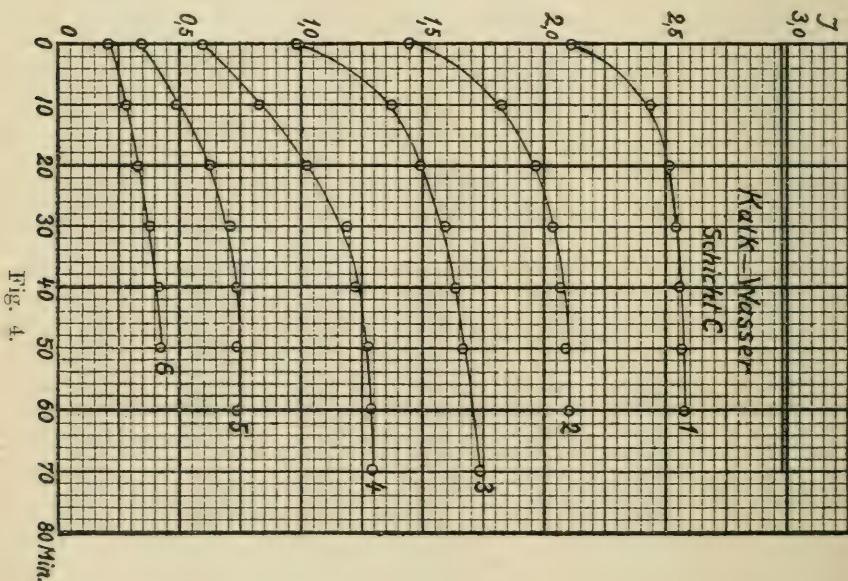
2. Kalkmehl in Wasser.  $c = 26,820$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	240,8	210,7	196,8	189,5	183,5	181,0	179,5	178,5
$I$	0,437	0,807	1,066	1,234	1,392	1,464	1,509	1,540



Tab. II b. Schicht B.  $d = 44.5$  mm. Fig. 3 hierzu.

Dest. Wasser. $r = 147,3$ cm. $I = 2,943$ .								
1. Kalkmehl in Wasser. $c = 1,8$ g Kalk/9 L Wasser.								
$r$	208,9	198,8	192,2	188,8	186,5	185,4	184,8	184,5
$I$	0,837	1,027	1,169	1,272	1,311	1,340	1,356	1,364
2. Kalkmehl in Wasser. $c = 3,6$ g Kalk/9 L Wasser.								
$r$	247,3	219,5	208,7	200,8	196,2	194,1	193,4	192,9
$I$	0,381	0,676	0,840	0,984	1,079	1,125	1,142	1,152
3. Kalkmehl in Wasser. $c = 5,4$ g Kalk/9 L Wasser.								
$r$	275,8	235,5	216,9	208,9	203,2	200,2	199,0	196,6
$I$	0,203	0,488	0,713	0,834	0,938	0,996	1,020	1,068
4. Kalkmehl in Wasser. $c = 7,2$ g Kalk/9 L Wasser.								
$r$	302,4	271,2	250,8	238,5	232,4	227,0	224,3	223,0
$I$	0,104	0,226	0,354	0,459	0,520	0,581	0,614	0,630



Tab. II c. Schicht C.  $d = 166,5$  mm. Fig. 4 hierzu.Dest. Wasser.  $r = 147,6$  cm.  $I = 2,988$ 1. Kalkmehl in Wasser.  $c = 0,25$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	163,2	156,0	154,8	154,1	154,0	153,7	153,4	
$I$	2,105	2,446	2,509	2,546	2,552	2,568	2,584	

2. Kalkmehl in Wasser.  $c = 0,5$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	181,3	170,2	166,6	164,8	164,0	163,4	163,3	
$I$	1,455	1,823	1,963	2,037	2,071	2,097	2,101	

3. Kalkmehl in Wasser.  $c = 0,75$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	200,4	184,3	179,9	176,8	175,5	174,7	—	174,4
$I$	0,992	1,370	1,497	1,594	1,636	1,663	—	1,673

4. Kalkmehl in Wasser.  $c = 1,0$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	225,8	208,9	197,9	191,3	189,4	188,2	187,5	187,0
$I$	0,595	0,837	1,045	1,190	1,236	1,267	1,284	1,297

5. Kalkmehl in Wasser.  $c = 1,5$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	251,4	235,7	223,6	217,6	215,3	214,9	214,7	
$I$	0,349	0,486	0,622	0,703	0,736	0,742	0,745	

6. Kalkmehl in Wasser.  $c = 2,0$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	274,4	260,4	254,5	247,4	243,6	242,4		
$I$	0,210	0,287	0,327	0,381	0,412	0,423		

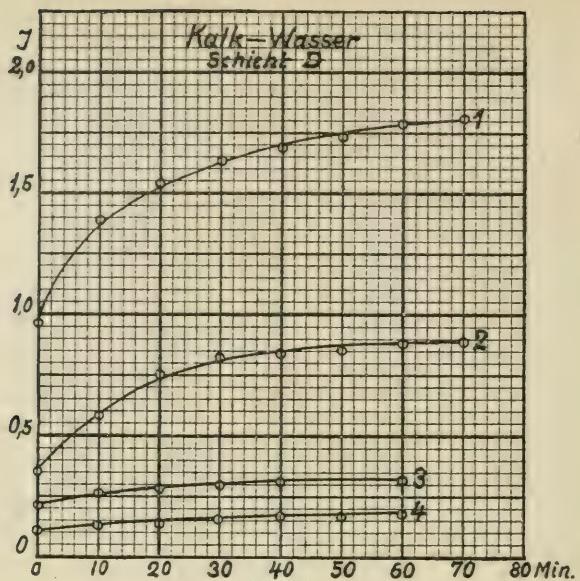


Fig. 5.

Tab. II d. Schicht D.  $d = 323.0$  mm. Fig. 5 hierzu.

Dest. Wasser.  $r = 148,5$  cm.  $I = 2,868$ .

1. Kalkmehl in Wasser.  $c = 0,25$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	202,0	183,5	178,5	175,8	173,8	172,6	171,0	170,6
$I$	0,961	1,392	1,540	1,626	1,694	1,736	1,793	1,808

2. Kalkmehl in Wasser.  $c = 0,5$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	251,3	227,1	214,3	210,1	208,3	207,9	206,2	205,8
$I$	0,350	0,580	0,751	0,817	0,847	0,854	0,883	0,890

3. Kalkmehl in Wasser.  $c = 0,75$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	275,0	264,0	260,4	258,4	257,6	—	256,7	
$I$	0,207	0,265	0,287	0,300	0,306	—	0,312	

4. Kalkmehl in Wasser.  $c = 1,0$  g Kalk/9 L Wasser.

$r$	299,8	292,3	289,3	287,0	284,2	282,8	281,6	
$I$	0,112	0,136	0,146	0,155	0,166	0,172	0,177	

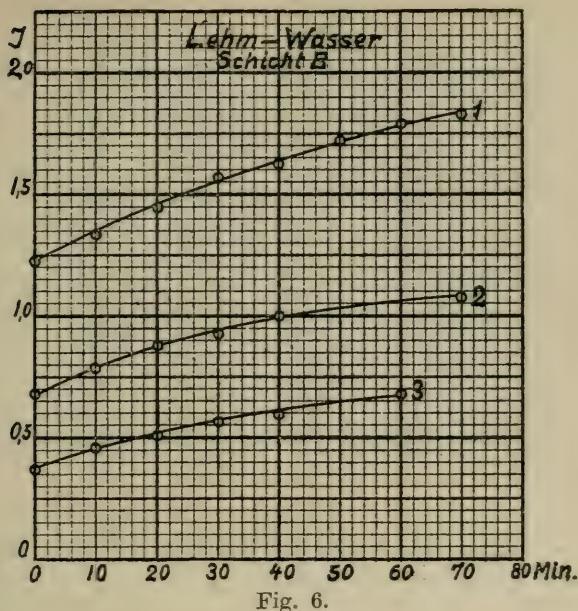


Fig. 6.

Tab. III a. Schicht B.  $d = 44.5$  mm. Fig. 6 hierzu.

Dest. Wasser.  $r = 148,6$  cm.  $I = 2,862$

1. Lehm in Wasser.  $c = 0,468$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	189,8	185,5	181,4	177,5	175,8	172,9	170,9	169,8
$I$	1,226	1,337	1,452	1,571	1,626	1,725	1,797	1,838

2. Lehm in Wasser.  $c = 0,936$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	219,1	211,6	206,7	203,7	200,0	—	—	196,0
$I$	0,682	0,793	0,874	0,928	1,000	—	—	1,080

3. Lehm in Wasser.  $c = 1,404$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	248,8	238,1	234,0	229,1	225,7	—	219,9	
$I$	0,369	0,462	0,503	0,556	0,596	—	0,679	

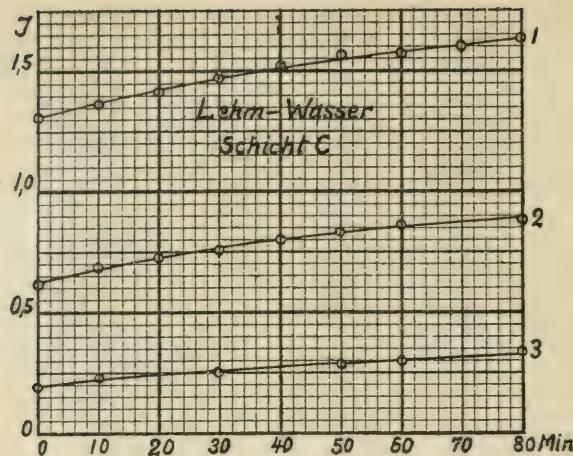


Fig. 7.

Tab. III b. Schicht C.  $d = 166.5$  mm. Fig. 7 hierzu.

Dest. Wasser.  $r = 154.1$  cm.  $I = 2,546$ .

1. Lehm in Wasser.  $c = 0,125$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	186,6	184,5	182,4	180,4	179,1	177,7	176,5	175,1	174,1
$I$	1,308	1,364	1,423	1,482	1,521	1,559	1,604	1,650	1,684

2. Lehm in Wasser.  $c = 0,250$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	223,6	218,6	215,7	214,2	211,3	209,2	207,6	—	206,1
$I$	0,622	0,689	0,730	0,752	0,798	0,832	0,859	—	0,825

3. Lehm in Wasser.  $c = 0,5$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	278,1	269,4	—	258,3	—	252,5	251,3	—	246,5
$I$	0,192	0,235	—	0,301	—	0,341	0,350	—	0,388

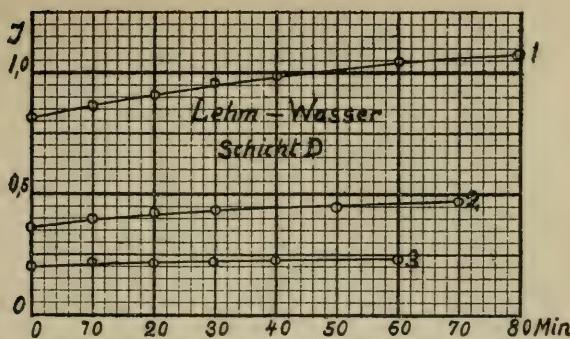


Fig. 8.

Tab. III c. Schicht D.  $d = 323.0$  mm. Fig. 8 hierzu.

Dest. Wasser.  $r = 158,6$  cm.  $I = 2,317$ .

1. Lehm in Wasser.  $c = 0,1$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	210,4	207,2	204,6	202,1	200,2	—	197,6	—	196,4
$I$	0,812	0,866	0,912	0,959	0,996	—	1,049	—	1,075

2. Lehm in Wasser.  $c = 0,2$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	249,8	245,1	243,2	240,2	—	239,2	—	237,0
$I$	0,362	0,399	0,416	0,443	—	0,452	—	0,473

3. Lehm in Wasser.  $c = 0,3$  g Lehm/9 L Wasser.

$r$	276,2	273,6	272,8	272,0	270,8	—	268,8	—
$I$	0,201	0,213	0,217	0,222	0,228	—	0,238	—

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, wächst die Intensität des durch die Kalkmehl- oder Lehmlösung gegangenen Lichtes mit der Zeit, zuerst schnell, dann langsamer und nähert sich einer Parallellellen der Zeitachse. Die Ursache hierzu ist wie gesagt die Verminderung der Konzentration der Lösung durch das Heruntersinken des aufgeschlammten Stoffes. Dieser Konzentrationsabfall möge noch gemäss der Gleichung (10) für zwei Fälle berechnet werden, und zwar für die beiden Reihen Tab. II a 1 und 2, mit dem Gehalt an Kalkmehl in Proz. bez. ung. 0,15 % und 0,30 % (in Fig. 2), oder in Tausendstel Gewichtsmenge augedrückt  $c = 1,5$

und  $c = 3.0$ , entsprechend den Absorptionskoeffizienten  $a = 0.895$  und  $a = 0.902$ , oder im Mittel genommen

$$a = 0.8985.$$

Man erhält

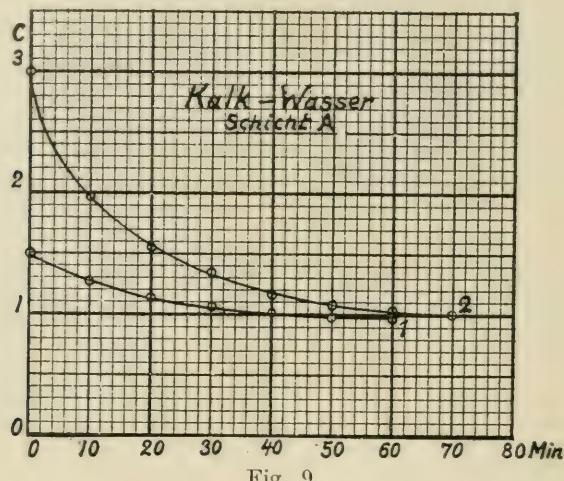


Fig. 9.

### Konzentrationsabfall bei Kalkmehl in Wasser.

Schicht A. $d = 6,2$ mm. Für Wasser $I_0 = 2,988$ .					
1. Zeit in Min.	$I$	$c$	2. Zeit in Min.	$I$	$c$
0	196,9	3,000	0	240,8	3,000
10	187,6	1,972	10	210,7	1,972
20	182,9	1,553	20	196,8	1,553
30	180,0	1,333	30	189,5	1,333
40	178,6	1,151	40	183,5	1,151
50	178,3	1,079	50	181,0	1,079
60	178,1	1,029	60	179,5	1,029
			70	178,5	0,999

Die Fig. 9 veranschaulicht diese Resultate, mit der Zeit als Abszisse und der Stärke  $c$  der Lösung als Ordinate.

Die Arbeit ist im physikalischen Laboratorium der Universität Helsinki im Frühjahr 1916 ausgeführt worden.

# Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen aus Toluol mit Petroleum und Toluol mit Rizinusöl

von

PEKKA SIIVOLA.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 48).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Die hier zu beschreibenden Bestimmungen von Dielektrizitätskonstanten beziehen sich auf Petroleum, Rizinusöl, Toluol, ferner auf vier Gemische von Toluol und Petroleum, bei welchen die Zusammensetzung von 20 zu 20 Gewichtsprozenten variierte, und auf neun Gemische von Toluol und Rizinusöl, mit von 10 % zu 10 % abgeänderter Zusammensetzung. Die Messungen wurden ausgeführt bei fünf Temperaturen in der Nähe von 12° C und fünf Temperaturen in der Nähe von 20° C, so dass auch der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstanten berechnet werden konnte. Man hielt dabei das ganze Zimmer bei der betreffenden Temperatur, was sich als die weitaus sicherste Methode erwiesen hat. Bei den Versuchen wurde der bekannte Apparat von NERNST benutzt, der in einer ähnlichen Arbeit von K. H. A. ANGERVO und MIKKO LIIRI<sup>1)</sup> beschrieben ist, auf welche ich hier verweise. Als

<sup>1)</sup> Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen aus Petroleum mit Terpentin oder mit Rizinusöl sowie ihrer Temperaturkoeffizienten. Öfvers. af Finska Vet. Soc:s förh. Bd. LVI. 1913—1914. Afd. A. N:o 9.

Normalflüssigkeit wurde Benzol verwendet, dessen Dielektrizitätskonstante bei 17° C nach NERNST gleich 2.258 ist und sich so wenig mit der Temperatur ändert, dass man die Veränderung nicht zu berücksichtigen braucht. Eine besondere Kalibrierung der Messkondensatoren konnte unterbleiben, denn es zeigte sich, dass die hieraus entstehenden Einflüsse höchstens ein wenig bei der zweiten Dezimale des Wertes der Dielektrizitätskonstanten sich bemerkbar machen, jedoch weniger als übrige Beobachtungsfehler. Für das Minimum im Telephon ergab sich ein Spielraum beim Messkondensator von etwa 3 mm, dessen Grenzen beobachtet und das Mittel aus denselben verwendet wurde. In jeder Messungsreihe mit Gemischen aus zwei Flüssigkeiten, z. B. Toluol und Petroleum, wurde so beobachtet, dass der Trogkondensator der Reihe nach Luft, Benzol, Petroleum, Gemische von Petroleum mit mehr und mehr Toluol, Toluol, Luft und Benzol enthielt, wonach dasselbe in umgekehrter Ordnung ausgeführt wurde.

Die Tabelle I enthält die Resultate der auf Petroleum, Toluol und deren Gemische sich beziehenden Beobachtungen.

Tab. I. Dielektrizitätskonstante von Gemischen aus Petroleum und Toluol.

Petrole-um	Toluol	D i e l e k t r i z i t ä t s k o n s t a n t e $\epsilon$									
		+ 22° C	+ 20° C	+ 18.5° C	+ 21.0° C	+ 23.5° C	+ 9.5° C	+ 13.0° C	+ 10.0° C	+ 10.5° C	+ 12.0° C
100 %	0 %	2.01	2.06	2.06	1.97	2.04	2.02	2.03	2.12	2.05	2.10
80	20	2.13	2.17	2.19	2.05	2.13	2.19	2.09	2.25	2.26	2.26
60	40	2.17	2.32	2.28	2.25	2.26	2.45	2.23	2.34	2.40	2.33
40	60	2.29	2.35	2.32	2.36	2.31	2.53	2.34	2.49	2.49	2.38
20	80	2.34	2.49	2.41	2.47	2.46	2.62	2.48	2.61	2.57	2.49
0 %	100 %	2.57	2.61	2.46	2.54	2.57	2.70	2.66	2.74	2.76	2.58

In derselben Weise gibt die Tabelle II die für Toluol, Rizinusöl und deren Gemische gefundenen Werte.

Tab. II. Dielektrizitätskonstante von Gemischen aus Toluol und Rizinusöl.

Toluol	Rizinusöl	D i e l e k t r i z i t ä t s k o n s t a n t e $\epsilon$									
		+ 20.0° C	+ 21.0° C	+ 19.5° C	+ 21.0° C	+ 18.5° C	+ 11.0° C	+ 13.5° C	+ 12.0° C	+ 11.5° C	+ 14.5° C
100 %	0 %	2.63	2.43	2.55	2.52	2.46	2.60	2.56	2.77	2.66	2.62
90	10	2.73	2.60	2.82	2.75	2.84	2.87	2.71	2.94	2.75	2.83
80	20	2.87	2.91	2.98	2.80	3.04	3.09	2.90	3.18	3.11	3.23
70	30	3.08	3.29	3.09	3.09	3.20	3.21	3.19	3.38	3.28	3.26
60	40	3.26	3.38	3.45	3.33	3.34	3.57	3.49	3.45	3.38	3.37
50	50	3.50	3.49	3.67	3.46	3.56	3.95	3.81	3.68	3.54	3.75
40	60	3.72	3.58	3.79	3.70	3.63	4.09	3.97	3.92	3.74	4.04
30	70	3.93	3.77	4.14	3.89	4.02	4.22	4.19	4.08	4.00	4.27
20	80	4.12	4.06	4.28	4.20	4.25	4.32	4.46	4.20	4.22	4.34
10	90	4.25	4.16	4.39	4.37	4.50	4.54	4.72	4.41	4.59	4.56
0 %	100 %	4.52	4.56	4.49	4.60	4.72	4.98	4.89	4.67	4.75	4.70

Indem man die Mittelwerte der niedrigeren Temperaturen für sich und der höheren Temperaturen für sich bildet, erhält man für Toluol aus der Tabelle I

$$\begin{aligned}t &= 11.0^{\circ}\text{C}, & \epsilon &= 2.688, \\t &= 21.0^{\circ}\text{C}, & \epsilon &= 2.550,\end{aligned}$$

und aus der Tabelle II

$$\begin{aligned}t &= 12.5^{\circ}\text{C}, & \epsilon &= 2.642, \\t &= 20.0^{\circ}\text{C}, & \epsilon &= 2.518.\end{aligned}$$

Hieraus berechnet man dann als Mittel aus beiden Wertepaaren den Wert von  $\epsilon$  z. B. für  $t = 16^{\circ}\text{C}$  sowie den entsprechenden Temperaturkoeffizienten. Verfährt man ähnlich in allen horizontalen Reihen der Tabellen I und II, so bekommt man folgende zusammengehörenden Werte von  $t$  und  $\epsilon$  bei den verschiedenen Gemischen.

Tab. III. Dielektr. konst. von  
Gemischen Petroleum-Toluol.

Gehalt an			
Petro- leum	Toluol	11.0° C	21.0° C
100 %	0 %	2.064	2.028
80	20	2.210	2.134
60	40	2.350	2.256
40	60	2.446	2.326
20	80	2.554	2.422
0 %	100 %	2.678	2.526

Tab. IV. Dielektr. konst. von  
Gemischen Toluol-Rizinusöl.

Gehalt an			
Toluol	Rizinusöl	12.5° C	20.0° C
100 %	0 %	2.655	2.541
90	10	2.820	2.748
80	20	3.102	2.920
70	30	3.264	3.150
60	40	3.452	3.352
50	50	3.746	3.536
40	60	3.952	3.684
30	70	4.152	3.950
20	80	4.308	4.182
10	90	4.564	4.334
0 %	100 %	4.798	4.578

Stellt man diese Werte, wie es in der beigefügten Tafel geschehen, graphisch in der Weise dar, dass man in den Gemischen Petroleum-Toluol den prozentischen Gehalt an Petroleum, in den Gemischen Toluol-Rizinusöl den prozentischen Gehalt an Toluol zur Abszisse wählt, so fallen die Punkte, welche derselben Temperatur angehören, ziemlich genau auf geraden Linien. Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet man für diese Geraden die Gleichungen:

#### Gemische Petroleum-Toluol.

$$t = 11.0^\circ \text{ C} \quad n \% \text{ Petroleum.}$$

$$\varepsilon = 2.684 - 0.00600 n.$$

$$t = 21.0^\circ \text{ C}$$

$$\varepsilon = 2.527 - 0.00489 n.$$

#### Gemische Toluol-Rizinusöl.

$$t = 12.5^\circ \text{ C} \quad n \% \text{ Toluol.}$$

$$\varepsilon = 4.782 - 0.02144 n.$$

$$t = 20.0^\circ \text{ C}$$

$$\varepsilon = 4.554 - 0.2022 n.$$

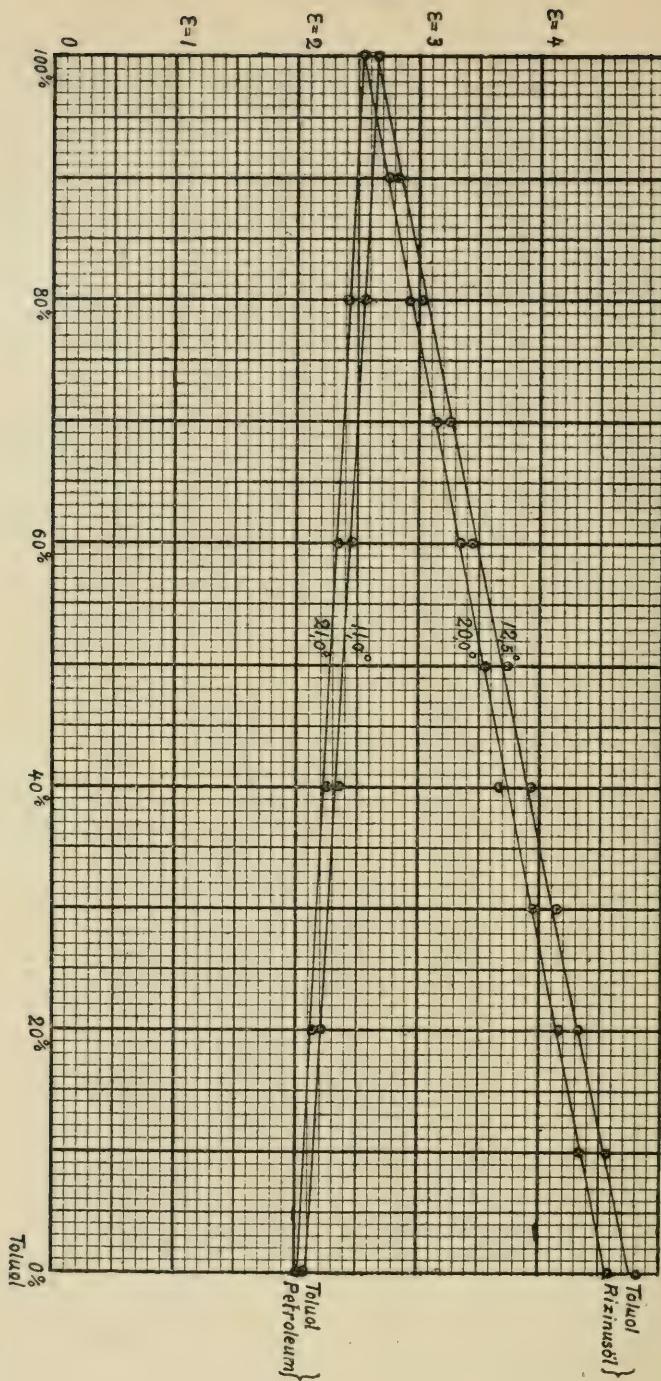
Folgende beiden Tabellen geben einen Vergleich zwischen den direkt beobachteten und den aus obigen Gleichungen berechneten Werten von  $\epsilon$ , sowie die Werte für + 16.0° C und die Temperaturkoeffizienten.

Tab. V. *Gemische Petroleum-Toluol. Beob. und berechn.  
Dielektr. konstanten.*

Petro- leum	Toluol	$t = + 11.0^{\circ} \text{C}$			$t = + 21.0^{\circ} \text{C}$			$+ 16.0^{\circ} \text{C}$	Temp. koeff. pro $1^{\circ} \text{C}$
		Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.		
100 %	0 %	2.064	2.084	- 0.97 %	2.028	2.038	- 0.49 %	2.061	- 0.0046
80	20	2.210	2.204	+ 0.27 %	2.134	2.136	- 0.09 %	2.170	- 0.0068
60	40	2.350	2.324	+ 1.11 %	2.256	2.234	+ 0.98 %	2.279	- 0.0090
40	60	2.446	2.444	+ 0.08 %	2.326	2.331	- 0.21 %	2.388	- 0.0113
20	80	2.554	2.564	- 0.39 %	2.422	2.429	- 0.29 %	2.497	- 0.0135
0 %	100 %	2.678	2.684	- 0.22 %	2.526	2.527	- 0.04 %	2.606	- 0.0157

Tab. VI. *Gemische Toluol-Rizinusöl. Beob. und berechn.  
Dielektr. konstanten.*

Toluol	Rizinusöl	$t = + 12.5^{\circ} \text{C}$			$t = + 20.0^{\circ} \text{C}$			$+ 16.0^{\circ} \text{C}$	Temp. koeff. pro $1^{\circ} \text{C}$
		Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.		
100 %	0 %	2.655	2.638	+ 0.64 %	2.541	2.532	+ 0.35 %	2.589	- 0.0141
90	10	2.820	2.852	- 1.13 %	2.748	2.734	+ 0.51 %	2.797	- 0.0158
80	20	3.102	3.067	+ 1.13 %	2.920	2.936	- 0.55 %	3.006	- 0.0174
70	30	3.264	3.281	- 0.52 %	3.150	3.139	+ 0.35 %	3.215	- 0.0190
60	40	3.452	3.496	- 1.27 %	3.352	3.341	+ 0.33 %	3.423	- 0.0206
50	50	3.746	3.710	+ 0.96 %	3.536	3.543	- 0.20 %	3.632	- 0.0223
40	60	3.952	3.924	+ 0.71 %	3.684	3.745	- 1.66 %	3.841	- 0.0239
30	70	4.152	4.139	+ 0.31 %	3.950	3.947	+ 0.08 %	4.049	- 0.0255
20	80	4.308	4.353	- 1.04 %	4.182	4.150	+ 0.76 %	4.258	- 0.0272
10	90	4.564	4.568	- 0.09 %	4.334	4.352	- 0.42 %	4.467	- 0.0288
0 %	100 %	4.798	4.782	+ 0.33 %	4.578	4.554	+ 0.52 %	4.676	- 0.0304



Die Dielektrizitätskonstante erscheint also hier als eine lineare Funktion der Zusammensetzung des Gemisches oder es gilt die gewöhnliche sog. Mischungsregel.

Die Herren ANGEROV und LIIRI erhielten bei den von ihnen untersuchten Dielektrizitätskonstanten von Gemischen Petroleum-Terpentin und Petroleum-Rizinusöl (siehe oben) auch eine lineare Abhängigkeit zwischen Dielektrizitätskonstante und Zusammensetzung, ebenso Y. WÄISÄLÄ<sup>1)</sup> bei Bestimmungen nach derselben NERNST'schen Methode von Dielektrizitätskonstanten von Gemischen Petroleum-Terpentin, wogegen die von ihm untersuchten Gemische Benzol-Rizinusöl besser durch parabolische Curven dargestellt wurden.

Nach der Methode von PAUL DRUDE sind im hiesigen Laboratorium ähnliche Bestimmungen ausgeführt worden von:

GRETA ANDERSIN und ESTER HIRN<sup>2)</sup> für Gemische aus Toluol und Aceton;

RAUHA JOKELA und OLGA VALANTO<sup>3)</sup> für Gemische aus Benzol und Aceton; beide erhielten eine etwas gekrümmte Curve zur Darstellung der Dielektrizitätskonstante als abhängend von der Zusammensetzung.

M. Fr. KARHI und MARTTI SUIKKANEN<sup>4)</sup> für Gemische Aceton-Benzol und Anilin-Xylool. Sie erhielten für erstere Gemische eine krumme Linie, für letztere eine Gerade.

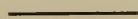
Die hier beschriebene Untersuchung ist im Herbst 1915 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> Öfvers. af Finska Vet. Soc.:s förh. Bd. LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 15.

<sup>2)</sup> Öfvers. af Finska Vet. Soc.:s förh. Bd. LI, 1908—1909. Afd. A.

<sup>3)</sup> D:o Bd. LIV. 1911—1912. Afd. A. N:o 18.

<sup>4)</sup> D:o Bd. LIV. 1911—1912. Afd. A. N:o 19.





# Bestimmung der Dielektrizitätskonstante und des elektrischen Leitungsvermögens des Eises

von

HILMER BROMMELS.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 49).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante des Eises geschah nach der Methode von NERNST, mit Benutzung eines Apparates, der von den Herren K. H. A. ANGERVO und MIKKO LIIRI<sup>1)</sup> früher beschrieben ist. Als Vergleichsflüssigkeit wurde Benzol angewandt, dessen Dielektrizitätskonstante nach NERNST gleich 2,258 ist und sich nur unbedeutend mit der Temperatur ändert. Die Messkondensatoren wurden kalibriert, die Korrekturen aber so klein gefunden, dass sie im Vergleich mit den Einstellungsfehlern ausser Acht gelassen werden konnten. Bei den Messungen enthielt der Trogkondensator der Reihe nach Luft, Benzol, Eis. Das Eis wurde so hergestellt, dass der Trogkondensator mit destilliertem Wasser gefüllt und in ein Kalorimeter gesetzt wurde, das von einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz umgeben war. Das Eis bildete sich und nahm nach einiger Zeit die Temperatur der Umgebung an, wonach die Messung ausgeführt wurde. Leider erwies es sich nothwendig zufolge der Leitfähigkeit des Eises die engen Widerstandskapillare des NERNST'schen Apparates gegen weniger enge zu vertauschen, auf Kosten der Genauigkeit der Einstellung auf die Minimum-

<sup>1)</sup> Öfvers. af Finska Vet. Soc.:s förh. Bd. LVI. 1913—1914. Afd. A. N:o 9.  
Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. I. 19.

lautstärke im Telephon. Bei den Versuchen muss man genau zusehen, dass alle Elektroden, Widerstandsröhren u. s. w. gut gereinigt sind. Ferner müssen alle leitende Gegenstände in der Nähe des Apparates auf demselben Platz verbleiben, denn sonst entsteht eine die Versuche störende Veränderung des Kraftlinienverlaufs. Dasselbe gilt auch die Stellung des Körpers des Experimentators, wie man leicht wahrnehmen konnte. Erdanschluss und Berührung der leitenden Apparateile mit der Hand müssen genau vermieden werden.

Die grössten Fehler bei der Messung der Dielektrizitätskonstante des Eises entstehen daraus, dass das zum Frieren gebrachte Wasser nie vollkommen rein ist, sondern aufgelöste Substanzen enthält, wie Ammoniak, Kohlensäure und von dem Glase herkommendes Alkali. Als das Wasser friert und das Eis als vollkommen rein abgeschieden wird, gehen die Lösungen in eine absolut konzentrierte Form über, welche nicht fest wird, bevor die kryohydratische Temperatur der Substanzen erreicht ist. Weil diese Temperatur oft sehr niedrig ist, wird das Eisstück mit einem ganzen Netz von feinen Kanälen durchsetzt; dieses verursacht eine Veränderung der galvanischen Stromlinien und erzeugt Ladungen von merkbarer Grösse im Innern des Eises. Eine Folge hiervon ist, dass die Dielektrizitätskonstante grösser herauskommt, als sie in Wirklichkeit ist, ferner dass das Telephonminimum verschlechtert wird.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstante  $D$  des Eises wurden in der Nähe der fünf Temperaturen —  $2^\circ$ , —  $6^\circ$ , —  $10^\circ$ , —  $14^\circ$  und —  $18^\circ$  C ausgeführt und zwar etwa vier Mal für jede Temperatur. Die Resultate waren folgende:

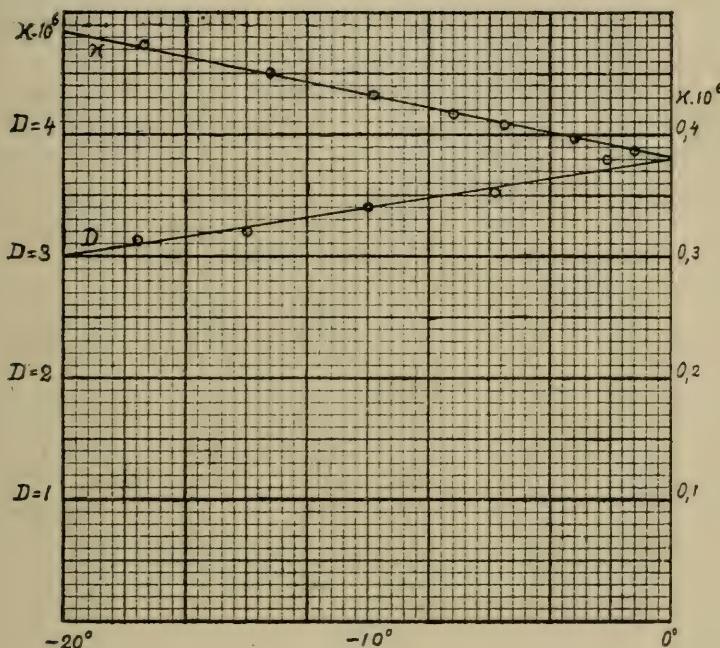
Tab. I. *Dielektr. konst. D des Eises.*

Temp. $t$ .	Konst. $D$ .
— $2.1^\circ$ C	3.80
— $5.9^\circ$	3.51
— $10.0^\circ$	3.40
— $14.2^\circ$	3.20
— $17.6^\circ$	3.11

Sie werden durch die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete lineare Gleichung

$$(1) \quad D = 3,40 + 0,04(t + 10)$$

dargestellt, so dass also 0,04 der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante des Eises in dem engen Intervall  $-18^{\circ} \dots 2^{\circ}$  darstellt. Die prozentuellen Abweichungen der beobachteten von den nach (1) berechneten Werten von  $D$  sind der Reihe nach  $+2,1\%$ ,  $-1,4\%$ ,  $0,0\%$ ,  $-0,9\% + 0,3\%$ . Die beigefügte Figur veranschaulicht diese Werte.



Ausser der Dielektrizitätskonstante wurde das elektrische Leitungsvermögen des Eises bestimmt und zwar in der WHEATSTONE's Brückenanordnung mit Anwendung von Wechselstrom und Telephon. Der Vergleichswiderstand war ein Rheostat von der Firma RICHARD MÜLLER-URI in Braunschweig, mit mehreren Widerständen von den Grössen 10,000 und 100,000 Ohm, die Brücke die von KOHLRAUSCH empfohlene sog. Valse, mit schraubenförmig gewickeltem Neusilberdraht. Die grösste Umsicht verlangte die Herstellung des Eisobjektes selbst. Es wurde ein Messingring mit geschliffenen Kanten verfertigt, welcher zwischen zwei dicht schliessenden Glasscheiben gestellt und mit destilliertem Wasser gefüllt wurde. Das Ganze kam in das vorher

genannte, von einer Kältemischung umgebene Kalorimeter, wo das Wasser zum Frieren gebracht wurde. Das Eisstück wurde dann herausgenommen und zwischen zwei geschliffenen kreisförmigen Messingplatten gebracht, von welchen die untere etwas grösser, die obere genau gleich einem Durchschnitt des zylindrischen Eisstückes war. Die untere Messingplatte ruhte auf einem Ebonitfuss in dem genannten Kalorimeter, mit Hülfe dessen die Temperatur des Eises während der Messungen konstant gehalten wurde. Von zwei angefertigten verschiedenen Ringen von ungleicher Höhe wurde nur der höhere benutzt, weil die Kapazität des Widerstandes beim Stromdurchgang sich damit kaum fühlbar machte und man gute Minima im Telephon erhielt, was dagegen mit dem niedrigeren Ring nicht in demselben Masse der Fall war. Die Höhe des Eiszyinders war 1,23 cm und der Radius 2,32 cm, sein Widerstandskapazität  $0,0726 \text{ cm}^{-1}$ . Als Mittel von einer grösseren Anzahl von Versuchen bei den verschiedenen Temperaturen wurden folgende Widerstände des Eiszyinders und daraus berechnete Werte des Leitungsvermögens  $\alpha$  des Eises erhalten.

Tab. II. *Elektrisches Leitungsvermögen des Eises.*

Temp. $t$ .	Widerstand $w$	$\alpha, 10^{-6}$
— 17,3° C	153360 Ohm	0,473
— 13,2°	161120 »	0,450
— 9,8°	168150 »	0,432
— 7,2°	173940 »	0,417
— 5,5°	177460 »	0,409
— 3,2°	182130 »	0,398
— 1,2°	186960 »	0,388

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet man hieraus für das Leitungsvermögen des Eises als Function der Temperatur die lineare Gleichung

$$(2) \quad \alpha = 0,433 [1 - 0,012(t + 10)] \cdot 10^{-6},$$

welche wenigstens in dem Intervall zwischen — 0,4° und — 18,1° gültig ist. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitungsvermögens

des Eises, das sich wie ersichtlich schnell mit der Temperatur ändert, ist hiernach  $\alpha = 0,012$ .

Ein Vergleich der beobachteten und der aus (2) berechneten Werte des Leitungsvermögens gibt der Reihe nach die Differenzen in Prozent:  $+ 0,5\%$ ,  $+ 0,2\%$ ,  $+ 0,05\%$ ,  $- 0,3\%$ ,  $- 0,15\%$ ,  $+ 0,13\%$ ,  $+ 0,23\%$ . Auch die Leitungsvermögen sind in der beigefügten Figur graphisch dargestellt.

Zum Vergleich werde noch das Leitungsvermögen absolut reinen Wassers bei  $18^\circ \text{C}$  nach KOHLRAÜSCH angeführt:

$$\kappa = 0,040 \times 10^{-6}.$$

---

---

Die obige Arbeit wurde im Frühjahr 1916 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.



# Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Zink- und Kupfersulphatlösungen und ihrer Gemische

von

MARTTI AF HÄLLSTRÖM.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 50).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Der elektrische Widerstand eines prismatischen Körpers von der Länge  $l$  cm und dem Querschnitt  $f$  cm<sup>2</sup> ist ja

$$(1) \quad w = \frac{1}{\alpha} \frac{l}{f} = \frac{1}{\alpha} c \text{ Ohm},$$

worin  $\alpha$  die Leitfähigkeit und  $c = l/f$  die Widerstandskapazität des Körpers bezeichnen. Hieraus ergibt sich

$$(2) \quad \alpha = \frac{c}{w} (\text{Ohm cm})^{-1}.$$

Die Leitfähigkeit von Elektrolyten wird am besten auf Grund der Gleichung (2) in der Weise bestimmt, dass man die Widerstandskapazität  $c$  eines passenden Gefäßes mit Hülfe der bekannten Leitfähigkeit einer Normalflüssigkeit bestimmt und den Widerstand des mit dem zu untersuchenden Elektrolyten gefüllten Gefäßes misst.

2. Die Messungen wurden ausgeführt mit der WHEATSTONE'schen Brücke unter Anwendung von Wechselstrom und Telephon. Sind  $w$

der Widerstand des Elektrolyten im Widerstandsgefäß,  $R$  der Widerstand des Rheostaten,  $a$  und  $1000-a$  mm die Längen der entsprechenden Teile des Messdrahtes der Brücke, hat man

$$(3) \quad w = \frac{a}{1000 - a} R.$$

Wenn die Widerstände  $b$  und  $c$  der Zuleitungsdrähte in Betracht gezogen werden, so hat man

$$\frac{w + b}{R + c} = \frac{a}{1000 - a}$$

oder

$$(4) \quad w + b = \frac{a}{1000 - a} R + \frac{a}{1000 - a} c.$$

Sie können somit ausser Acht gelassen werden, wenn

$$(5) \quad \frac{b}{c} = \frac{a}{1000 - a}$$

ist. Diese Gleichung war jedoch bei meinen Versuchen nicht erfüllt, weshalb ich  $b$  und  $c$  durch zwei besondere Messungen mit  $w = 0, R = 0$  und  $w = 0, R = 1$  Ohm bestimmte und  $b = 0,04$  Ohm,  $c = 0,02$  bekam. Ist die Ablesung der Brücke 500, so wird hiernach der Fehler von  $w$  gemäss (4) 0,02 Ohm und der Fehler der Widerstandskapazität  $c$  nach (2) gleich  $0,02 z$ , somit  $2 z/c$  Prozent der Kapazität  $c$ . Bei den Versuchen war  $z \leq 0,013$  und  $c$  ung. gleich 1,4, somit wird dieser Fehler ung. 0,02 % des Wertes von  $c$ . Weil die Brückeneinstellungen immer nahe der Mitte genommen wurden, wird dieser Fehler keinen Einfluss auf die mit vier Ziffern berechnete Kapazität ausüben. Ebenso erhält man, wenn man  $z$  aus der Gleichung (2) bestimmt, einen Fehler von  $2/w\%$ . Der kleinste Wert von  $w$  war 30 Ohm, somit wird der Fehler höchstens 1/15 % und konnte ausser Acht gelassen werden.

3. Das Widerstandsgefäß hatte die in "KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte", Leipzig 1898, p. 15, N:o 6 abgebildete Form. Sein Wärmezustand wurde während der Beobachtungen konstant gehalten, indem es in einen mit Wasser gefüllten Thermostaten eingesenkt war, wo das Wasser zwischen den Versuchen mit Hülfe einer von einem elektrischen Motor getriebenen Turbine in Bewegung gehalten wurde. Die Temperaturen konnten zwischen  $-1^\circ$  und  $+52^\circ$  mittelst eines in Zehntel Grade geteilten genauen Thermometers abge-

lesen werden. Bei jeder Temperatur wurden fünf Beobachtungen gemacht, und nach der letzten Beobachtung wurde die erste kontrolliert, um zu sehen, ob die Temperatur des Elektrolyten sich geändert hatte. War dies der Fall, wurde die Beobachtungsreihe verworfen und eine neue ausgeführt.

Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mit Anwendung von  $\frac{1}{10}$  normaler  $KCl$ -Lösung bestimmt, zu welchem Zwecke das Salz krys-tallisiert und geglüht wurde. Die Resultate waren

$t = 15^{\circ},55$			$t = 25^{\circ},53$		
$R$ Ohm	$a$	$\log c$	$R$ Ohm	$a$	$\log c$
115	530.0	0.1386	100	514.5	0.1395
117	525.5	0.1383	110	490.5	0.1392
120	519.0	0.1379	120	468.5	0.1387
130	499.0	0.1379	90	540.5	0.1390
140	480.5	0.1379	95	527.0	0.1389

$$\text{Mittel: } \log c = 0,1386,$$

worin die aus KOHLRAUSCH und HOLBORNs l. c., p. 204 gegebenen Wer-ten des Leitvermögens einer  $\frac{1}{10}$  normalen  $KCl$ -Lösung:

bei $t = 15^{\circ}$	$16^{\circ}$	$25^{\circ}$	$26^{\circ}$
$\alpha = 0,01048$	$0,01072$	$0,01288$	$0,01333$

interpolierten Werte

für $t = 15^{\circ},55$	$25^{\circ},53$
$\alpha = 0,01061$	$0,01301$

der Berechnung von  $c$  zu Grunde gelegt worden sind. Es ergibt sich so als Widerstandskapazität des Gefäßes

$$c = 1,376 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}.$$

4. Aus Kupfer- und Zinksulphat, welche Salze beide auf's neu krys-tallisiert wurden, wurden 1-normale Lösungen in destilliertem Wasser bereitet, und aus diesen durch Zusammenmischen von gleich grossen Volumen noch eine Lösung mit der Normalität 0,5 n in Bezug auf beide Salze hergestellt. Die Bestimmungen der Leitfähigkeit dieser Lösungen bei verschiedenen Temperaturen  $10^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  ...  $50^{\circ}\text{C}$  erga-

ben: [Wenn nöthig, sind kleine Interpolationen auf die genauen Temperaturen schon ausgeführt].

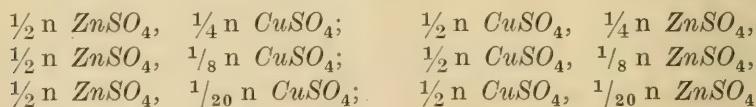
Tab. I a. *Leitfähigkeit  $\alpha$  von Lösungen aus Kupfer- und Zinksulphat.*

1n $CuSO_4$		$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$ , $\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$		1n $ZnSO_4$	
$t$	$10^4 \alpha$	$t$	$10^4 \alpha$	$t$	$10^4 \alpha$
10 <sup>0</sup>	212.8	10 <sup>0</sup>	217.0	10 <sup>0</sup>	219.8
15	240.3	15	244.9	15	248.4
20	268.1	20	273.2	20	277.9
25	294.8	25	300.8	25	306.8
30	322.4	30	329.7	30	336.7
35	349.5	35	357.6	35	365.8
40	375.5	40	385.3	40	395.4
45	400.0	45	412.3	45	423.2
50	423.9	50	438.2	50	449.9

Nachdem diese Bestimmungen ausgeführt waren, wurde der Abstand zwischen den Elektroden im Widerstandsgefäß ein wenig vergrössert und eine neue Bestimmung der Kapazität ausgeführt, welche

$$c = 1,3925 \pm 0,0001 \text{ cm}^{-1}$$

gab. Es wurden dann neue 1-normale Kupfer- und Zinksulphatlösungen hergestellt und durch Verdünnung derselben  $\frac{1}{2}$ n.,  $\frac{1}{4}$ n. und  $\frac{1}{10}$ n. Lösungen beider Salze, sowie folgende Gemische



erhalten. Die folgenden Tabellen enthalten die für diese Lösungen gefundenen Leitfähigkeiten, reduziert auf genaue Fünfergrade, wenn nötig. Während dieser Versuche wurde die Grösse  $c$  nochmals mit  $\frac{1}{10}$ n  $KCl$ -Lösung bestimmt und der Wert

$$c = 1,3935 \pm 0,00012 \text{ cm}^{-1}$$

gefunden.

Tab. I b. Werte von  $10^4 \kappa$  von Lösungen aus Kupfer- und Zinksulphat.

$t$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{4}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{10}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{4}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{10}$ n $CuSO_4$
10°	133.1	78.3	38.4	126.3	73.6	36.5
15	150.6	88.5	43.4	143.4	83.4	41.3
20	168.2	99.0	48.6	158.4	92.9	45.9
25	185.7	109.2	53.7	174.4	102.3	50.5
30	203.7	119.8	58.8	190.8	111.7	55.2
35	221.2	130.1	63.9	207.6	120.8	59.8
40	238.5	140.4	69.0	222.6	129.7	64.2
45	255.5	150.3	74.0	237.2	138.3	68.5
50	271.7	159.8	78.7	250.4	146.1	72.5

Tab. I c. Werte von  $10^4 \kappa$  von Lösungen aus Kupfer- und Zinksulphat.

$t$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$ , $\frac{1}{4}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$ , $\frac{1}{8}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$ , $\frac{1}{20}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$ , $\frac{1}{4}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$ , $\frac{1}{8}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$ , $\frac{1}{20}$ n $CuSO_4$
10°	173.7	152.2	136.2	175.9	153.0	142.6
15	197.3	171.5	154.8	198.2	173.1	161.4
20	219.8	191.6	171.5	221.7	193.8	179.4
25	242.4	211.0	188.8	244.6	214.2	198.1
30	265.3	231.0	206.7	268.3	235.9	217.5
35	287.6	250.1	223.7	291.4	256.5	236.3
40	309.5	268.3	239.9	314.5	277.0	255.0
45	330.5	286.7	256.0	337.4	297.2	273.3
50	350.8	302.9	270.6	360.3	316.8	290.5

5. Aus den obigen Zahlen berechnete ich den mittleren Temperaturkoeffizienten  $c^1)$  der Leitfähigkeit, zwischen  $20^\circ$  und  $t^\circ$ , nach der Gleichung

$$(6) \quad c = \frac{\kappa_t - \kappa_{20}}{\kappa_{20} (t - 20)}.$$

<sup>1)</sup> Diese Grösse  $c$  kann wohl kaum mit der früheren Kapazität  $c$  des Widerstandsgefäßes verwechselt werden.

Die Resultate geben die Tabellen II.

Tab. II a. Werte von  $10^4 c$ .

$t$	1 n $CuSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$	1 n $ZnSO_4$
		$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$	
10°	206	206	206	209
15	207	207	207	212
25	199	202	202	208
30	203	207	207	212
35	202	206	206	211
40	200	205	205	211
45	197	204	204	209
50	194	201	201	206

Tab. II b. Werte von  $10^4 c$ .

$t$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{4}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{10}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{4}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{10}$ n $CuSO_4$
	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{4}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{10}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{4}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{10}$ n $CuSO_4$
10°	209	209	210	203	208	205
15	209	212	214	189	205	201
25	208	206	210	202	202	201
30	211	210	210	205	202	203
35	210	209	210	207	200	202
40	209	209	210	203	198	199
45	208	207	209	199	196	197
50	205	205	206	194	191	193

Tab. II c. Werte von  $10^4 c$ .

$t$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{2}$ n $ZnSO_4$
	$\frac{1}{4}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{8}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{20}$ n $ZnSO_4$	$\frac{1}{4}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{8}$ n $CuSO_4$	$\frac{1}{20}$ n $CuSO_4$
10°	210	206	211	207	211	205
15	205	210	199	212	214	201
25	206	203	207	207	211	209
30	207	206	210	210	217	212
35	206	204	208	210	216	211
40	204	200	204	209	215	211
45	202	199	202	209	213	209
50	199	194	197	208	212	206

Die Bestimmung ist am unsichersten in der Nähe von  $20^\circ$ , wegen des kleinen Temperaturintervales. Die Werte  $c$  sind ziemlich konstant, nehmen aber mit wachsender Temperatur etwas ab, und zwar viel mehr bei Lösungen, die  $CuSO_4$  enthalten wie bei denjenigen die nur  $ZnSO_4$  enthalten, wo die Abnahme in einigen Fällen fast unmerklich ist. Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit der betrachteten Lösungen wird somit mit höheren Temperaturwerten etwas schwächer.

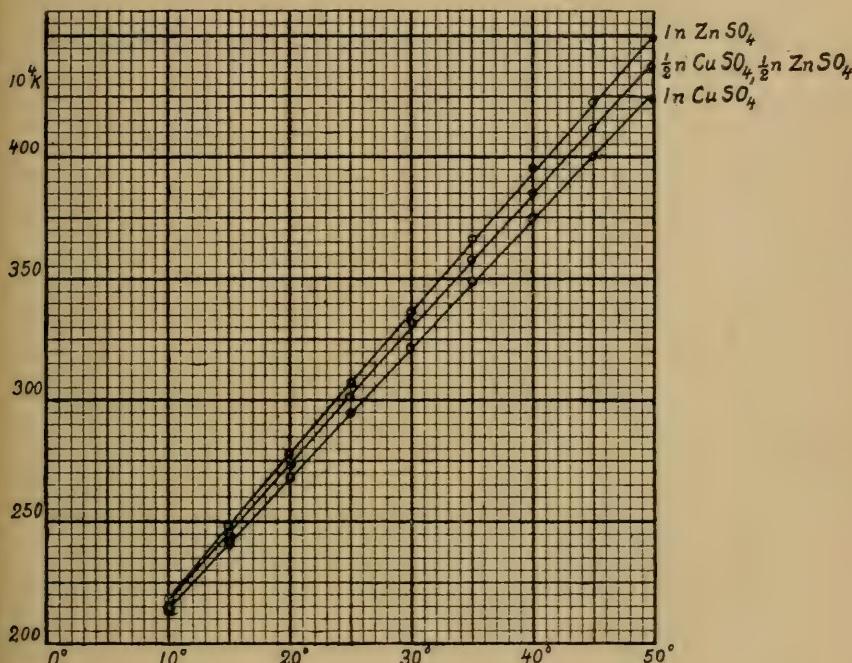


Fig. 1.

6. Es kann jetzt der Einfluss eines Fehlers der Temperaturbestimmung auf die Leitfähigkeit berechnet werden. Aus der Gleichung

$$(7) \quad \kappa_t = \kappa_0 [1 + c(t - t_0)]$$

erhält man

$$(8) \quad d\kappa = c\kappa_{t_0} dt.$$

Setzt man  $c = 0,02$ , so wird

$$d\kappa = 0,02 \kappa_{t_0} dt,$$

und man sieht, dass bei den stärksten Lösungen ein Fehler von  $0,1^\circ$

in der Temperaturbestimmung, der gut möglich ist, einen Fehler von 6 Einheiten der fünften Dezimale, d. h. der vierten Ziffer in  $\alpha$  herbeiführen kann, bei den schwächeren einen Fehler von einer Einheit der

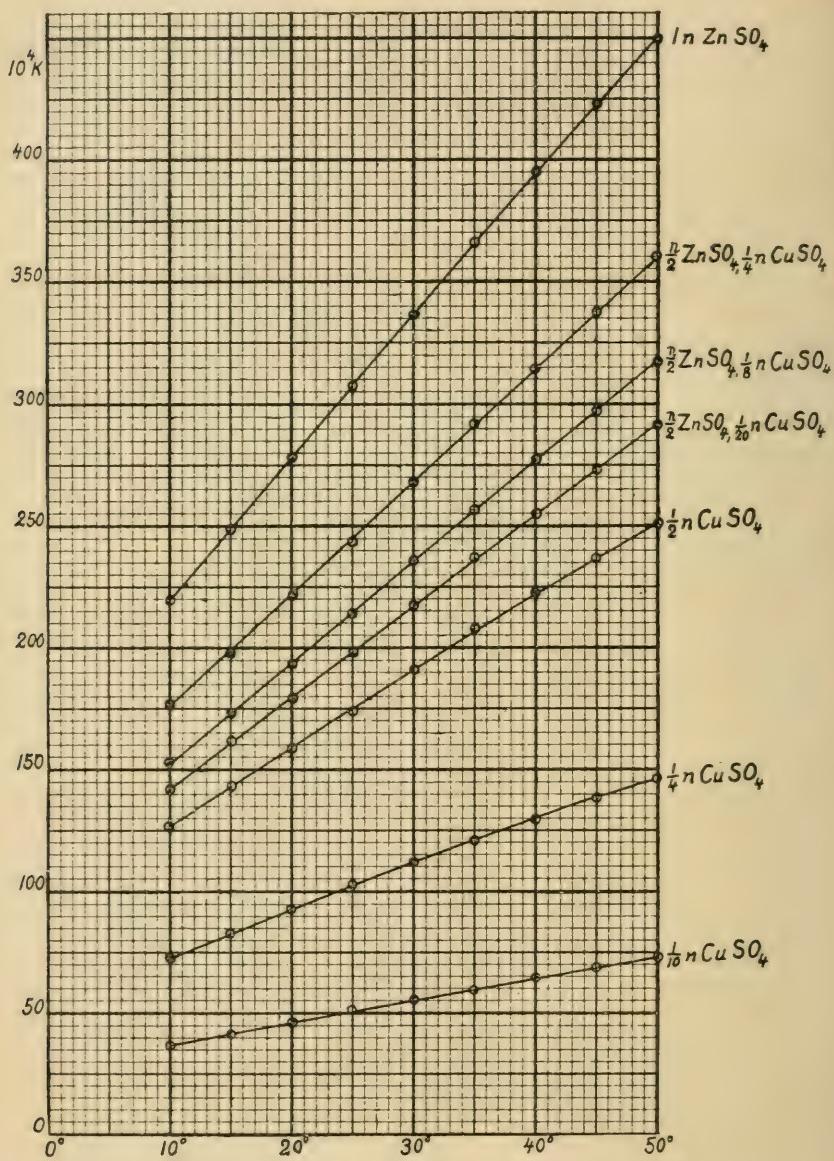


Fig. 2.

dritten Ziffer. In Ausnahmefällen sind auch noch grössere Fehler entstanden.

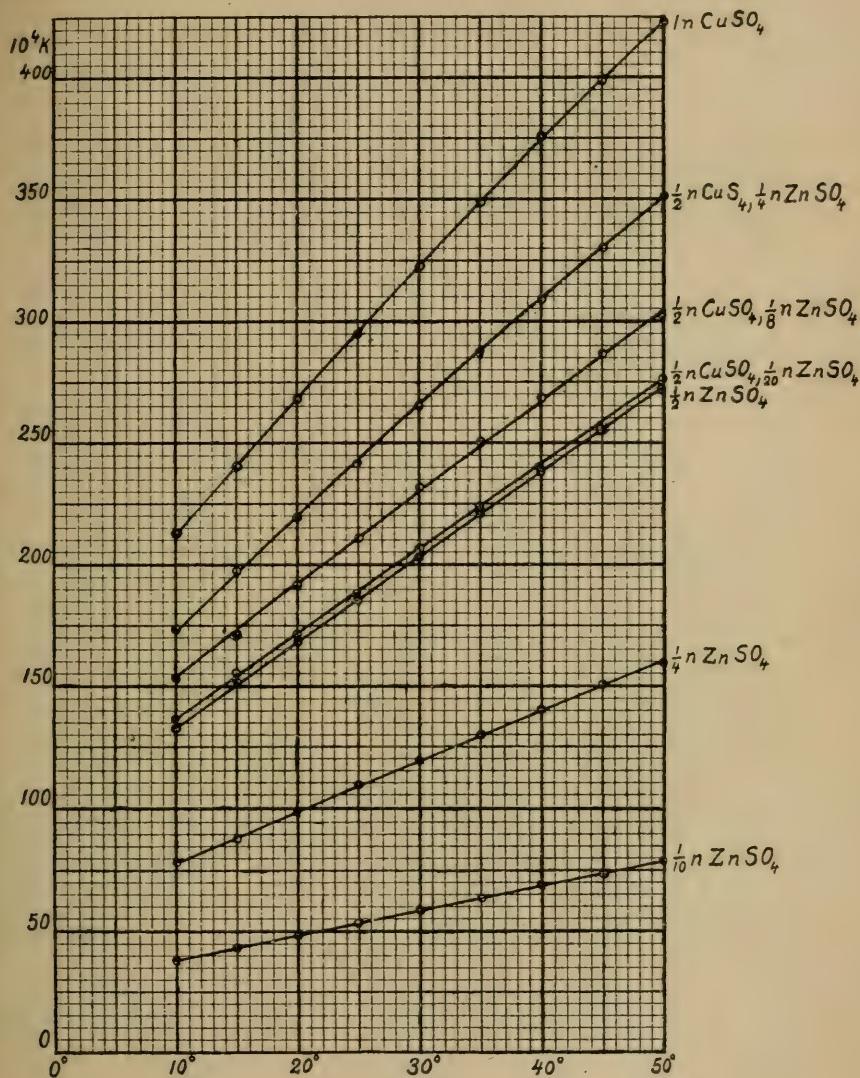


Fig. 3.

7. Die Figuren 1, 2, 3 stellen graphisch die Werte der Leitfähigkeit als Function der Temperatur dar und bestätigen das am Ende vom Art. 5 gesagte.

Die Curve für  $\frac{1}{2} n \text{ CuSO}_4$ ,  $\frac{1}{2} n \text{ ZnSO}_4$  liegt zwischen den Curven für  $1 n \text{ CuSO}_4$  und  $1 n \text{ ZnSO}_4$ , ebenso die Curve für z. B.  $\frac{1}{2} n \text{ ZnSO}_4$ ,  $\frac{1}{4} n \text{ CuSO}_4$  zwischen den Curven für  $\frac{1}{2} n \text{ CuSO}_4$  und  $1 n \text{ ZnSO}_4$ ; jedoch erhält man nicht beim Zusammenmischen von gleichen Vo-

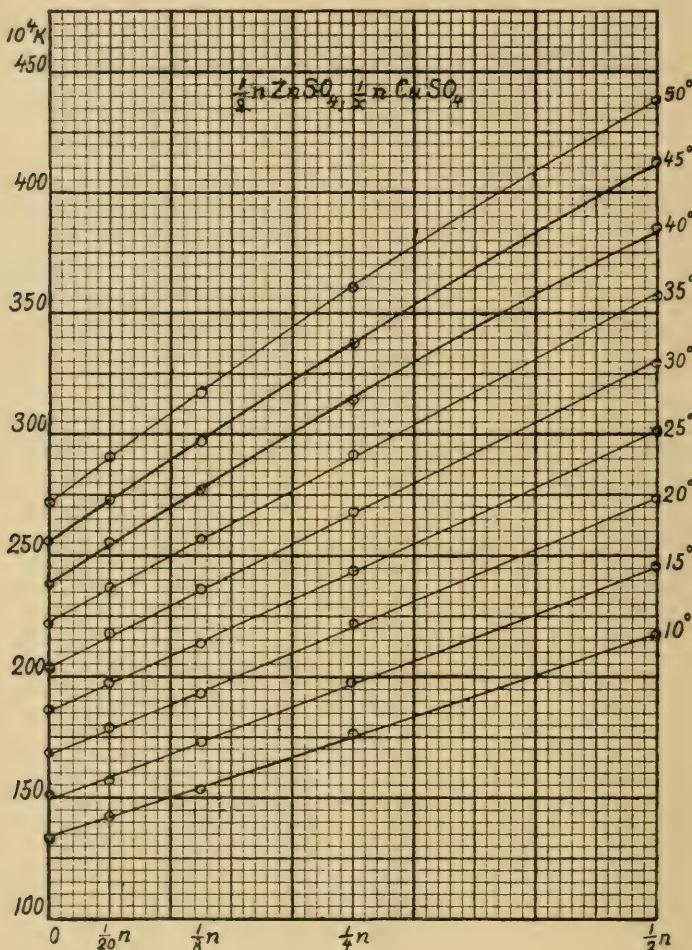


Fig. 4.

lumteilen zweier Lösungen von verschiedenen Salzen genau den mittleren Wert der Leitfähigkeit, sondern einen etwas grösseren Wert. Die Summe der Leitfähigkeiten der beiden Komponenten ist kleiner wie die Leitfähigkeit des Gemisches, was so erklärt werden muss, dass der

Dissoziationsgrad jedes Salzes beim Vorhandensein des anderen Salzes gesunken ist. Nach ARRHENIUS<sup>1)</sup> ist bei sehr verdünnten Lösungen die Leitfähigkeit des Gemisches gleich der Summe der Leitfähigkeiten, wenn jede Salzmenge allein für sich in der Lösung sich befinden würde.

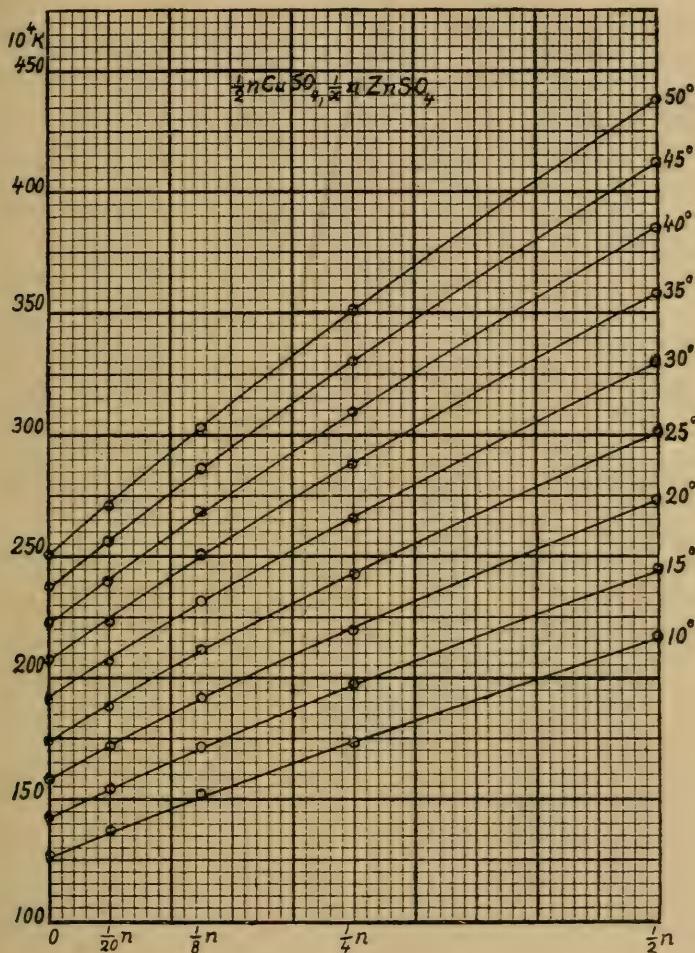


Fig. 5.

In den Figuren 4 und 5 sind für eine bestimmte Temperatur und einen konstanten Gehalt an  $\text{ZnSO}_4$ , bez.  $\text{CuSO}_4$  [in beiden Fällen  $\frac{1}{2}n$ ]

<sup>1)</sup> Ostwald, Elektrochemie, p. 1093.

und wechselnden Gehalt des anderen Salzes die Leitfähigkeiten als Function der Normalität  $1/x$  dieses in der Lösung dargestellt worden. Es wurden auch nach der Methode der kleinsten Quadrate Gleichungen für diese Curven von der Form

$$(9) \quad 10^4 x = a (20 n)^2 + b (20 n) + c$$

berechnet, und zwar ergab sich:

*Lösungen:  $\frac{1}{2}$  norm.  $ZnSO_4$ ,  $1/x$  norm.  $CuSO_4$ .*

<i>t</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
10°	0	8,381	133,31
15	0	9,400	150,86
20	0	10,503	168,40
25	0	11,505	186,11
30	0	12,569	204,52
35	0	13,597	222,29
40	— 0,0969	15,607	238,88
45	— 0,1333	16,972	255,87
50	— 0,2035	18,673	271,79

*Lösungen:  $\frac{1}{2}$  norm.  $CuSO_4$ ,  $1/x$  norm.  $ZnSO_4$ .*

<i>t</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
10°	0	9,016	127,72
15	— 0,1535	11,729	142,84
20	— 0,1815	13,255	158,66
25	— 0,2135	14,745	174,57
30	— 0,2274	16,123	191,06
35	— 0,2217	17,223	207,46
40	— 0,2390	18,679	222,33
45	— 0,2554	20,063	237,06
50	— 0,2736	21,538	250,13

Bei sechs von den Curven in der ersten Gruppe und einer in der zweiten genügt somit eine Gerade statt einer Parabel. Mit wachsender Temperatur nimmt die Grösse der Konkavität gegen die Achse der Abszissen merkbar zu.

Obige Arbeit ist im Winter 1915—1916 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.



# Bestimmungen des elektrischen Leitungswiderstandes von Metallpulvern und von ihren Gemischen mit nichtleitenden Pulvern

von

OSSIAN JÄÄMAA und YRJÖ E. G. LEINBERG.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 51).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Die elektrische Leitfähigkeit eines aus Metallpulver gebildeten Körpers hängt ausser von der Art des Pulvers von dem Druck, der Temperatur und den sog. Kohärererscheinungen ab, die noch nicht völlig aufgeklärt sind und sich darin zeigen, dass der Widerstand vermindert wird, wenn der Körper von elektrischen Wellen getroffen, oder von einem galvanischen Strom durchflossen wird, der ursprüngliche Widerstand aber durch Klopfen wieder hergestellt werden kann. Wegen der Bedeutung des Kohärs für die drahtlose Telegraphie ist eine bedeutende Literatur über das Kohärerphänomen erwachsen, auf die hier nicht eingegangen werden wird. Die erste Entdeckung eines Einflusses von elektrischen Entladungen auf den Leitungswiderstand schlecht leitender Körper stammt von MUNCK af ROSENSCHÖLD<sup>1)</sup> in den Jahren 1835 und 1838, blieb aber unbeachtet. Die Erscheinung wurde von CALZECCHI-ONESTI<sup>2)</sup> wiedergefunden, welcher beobachtete, dass Pulver aus Kupferfeilspänen durch »Induktion« von einem Nichtleiter in

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 31, 32, 34, 1835; 43, 193, 1838.

<sup>2)</sup> Il. Nuovo Cimento, 1884, 1885.

einen Leiter verwandelt wurde. Die Entdeckung des Kohärers röhrt aber erst von BRANLY<sup>1)</sup> im Jahre 1890 her.

Untersuchungen über das Leitungsvermögen von Metallpulvern sind angestellt u. a. von CALZECCHI-ONESTI, AUERBACH<sup>2)</sup>, welcher die Abhängigkeit des Widerstandes von der sog. relativen Dichte, d. h. Dichte des Pulvers im Verhältnis zu einem kompakten Metallkörper bestimmte, AD. MEYER<sup>3)</sup>, dessen Arbeit den Widerstand zwischen zwei gegen einander gedruckten Kugeln, besonders Stahlkugeln betraf, DU MONCEL<sup>4)</sup>, E. DORN<sup>5)</sup> und BRANLY.

2. Der Gegenstand unserer Arbeit war nicht nur der Leitungswiderstand von Metallpulvern, sondern besonders von Gemischen aus solchen mit Pulvern von nicht leitenden Substanzen. Es wurden zehn Metalle in Betracht gezogen, und zwar Aluminium, Zink, Silber, Schmiedeisen, Kupfer, Gusseisen, Zinn, Nickel, Antimon und Messing, während die Nichtleiter waren: Marmor, Schwefel, Karborundum (*SiC*), Feldspat und Bimstein. Überall wurden 16 verschiedene Kombinationen untersucht, die aus den unten gegebenen Tabellen zu ersehen sind. Die Metallpulver wurden durch Feilen hergestellt, was jedoch bei den weicheren Metallen mit Schwierigkeiten verbunden war, indem sie leicht langgestreckte und unregelmässige Späne gaben. Es wurde deshalb hierbei mit grosser Vorsicht gearbeitet und die Metalle nur leicht mit der Feile berührt. Alle Pulver wurden durch einen Sieb mit 0,31—0,33 mm Maschengrösse gesiebt und in der Weise die grösstmögliche Regelmässigkeit erreicht. Die Nichtleiter wurden in einem Mörser gestossen und durch denselben Sieb wie die Metallpulver gesiebt.

Als Widerstandsgefäß wurde ein Ebonitzylinder (Fig. 1) von 3,98 cm Höhe und 3,52 cm innerem Durchmesser benutzt<sup>6)</sup>. Die untere Kontaktplatte war eine fein geschliffene Messingplatte und wurde von einem Dreifuss aus Ebonit getragen, die obere Kontaktplatte ebenso eine runde geschliffene Messingplatte von solcher Grösse, dass sie gerade

<sup>1)</sup> C. R. 3, 785, 1890. Siehe übrigens RIGHI-DESSAU, Telegraphie ohne Draht. Literatur bis 1901 bei G. SCHLABACH, Phys. Zs. 2, 374, 1900.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 28, 604, 1886.

<sup>3)</sup> Öfversigt af K. Vet. Akad. Förh. 1898, p. 199; auch MEYER-AUERBACH, Wied. Ann. 66, 760, 1898.

<sup>4)</sup> C. R. 81, 766, 1875.

<sup>5)</sup> Wied. Ann. 66, 146, 1898.

<sup>6)</sup> Siehe auch zwei Arbeiten des Herrn H. LUNELUND, Öfvers. af Finska Vet. Soc. förh. Bd. LV, 1912—1913. Afd. A. N:o 3 und N:o 13.

in den Ebonitzylinder hineinpasste, ohne merkbare Spalten zwischen beiden. Auf sie kam noch ein kleiner, mit einer Spalte für den Leitungsdraht versehener Hohlzylinder aus Ebonit, auf welche verschiedene grosse Gewichte gestellt werden konnten, um das Pulvergemisch im Widerstandszyllinder zusammenzudrücken. Es wurde gerade so viel Pulver in den Zylinder gesetzt, dass die obere Fläche der oberen Kontaktplatte genau in die Endebene des Ebonitzylinders kam. Die Höhe des Widerstandskörpers wurde dabei 3,66 cm und zwar mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstel Zentimetern. Ein Einstellungsfehler von 0,1 cm würde einen auf etwa 3 % fehlerhaften Widerstand geben.

Gute Berührung zwischen den Messingkontakteplatten und dem Pulver war eine Hauptbedingung. Die obere Platte wurde deshalb gegen das Pulver gedrückt, gedreht, gehoben und gesenkt und die Oberfläche des Pulverkörpers so möglichst eben gestaltet. Die Berührung bei der unteren Kontaktfläche wurde dadurch kontrolliert, dass nach geendeter Messung der Zylinder mit seinen Platten vorsichtig umgedreht wurde, so dass die untere Seite nach oben kam, die früher gewesene untere Kontaktplatte abgehoben und die Fläche besichtigt wurde. Im seltenen Falle einer entdeckten Unebenheit wurde der Zylinder auf's neu gefüllt und eine neue Versuchsreihe ausgeführt.

Der Zylinder wurde zuerst nur zu etwa einem Drittel mit Pulver gefüllt, dann zur Hälfte, zu zwei Dritteln und zuletzt vollständig, während jedesmal das Pulver gut gemischt und mit einem spitzen Glasstab gestossen wurde, um eine möglichst gleichmässige Verteilung auf das ganze Volumen des Zylinders zu erzielen.

Die benutzten belastenden Gewichte betrugen 1, 2, 3, 5, 7 und 10 kg, oder genauer, zufolge kleiner Holzunterlagen, die zwischen die Gewichte kamen, bez. 1, 2,029, 3,029, 5,066, 7,095 und 10 kg. Die obere Kontaktplatte wog 32 g und das auf demselben befindliche Ebonitgestell 12 g, so dass zu den obigen Gewichten noch 44 g hinzukommt. Die Belastungen werden also endgültig 1,044, 2,073, 3,073, 5,110, 7,139 und 10,044 kg.

Von dem fertig abgewogenen Pulvergemisch für den Widerstands-

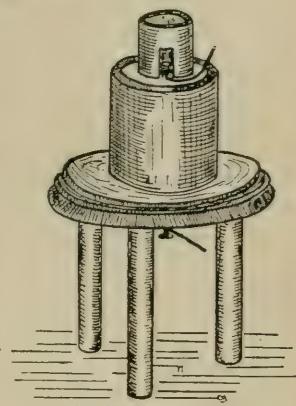


Fig. 1.

zylinder verstaubt beim Einfüllen eine kleine Menge des feinsten Pulvers, etwa 2 bis 3 mg, die besonders ersetzt wurde.

Nachdem der Widerstand eines reinen Metallpulvers bestimmt war, wurde z. B. ein Gemisch dessen mit Marmor untersucht. Man berechnete dann wie viel Marmor hinzugesetzt werden muss, um einen Gewichtsgehalt von 10, 20, 30 u. s. w. Gewichtsprozent Marmor zu erzielen. Wenn die Widerstände merkbar zu wachsen anfingen, nahm man kleinere Intervalle, zuletzt sogar solche von nur 1,25% Unterschied, bis das Pulver nichtleitend wurde.

Die Versuche geschahen bei 17,5° bis 20° C Temperatur, deren Einfluss auf den Widerstand also nicht untersucht wurde.

Die benutzte Messungsmethode war die WHEATSTONE'sche Brücke mit Wechselstrom und Telephon. Der Wechselstrom wurde von einem kleinen Induktionsapparat geliefert, der von einem Accumulator getrieben wurde. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass man die Widerstände der Zuleitungsdrähte im Vergleich mit dem Widerstand des Pulverkörpers weglassen kann. Der Vergleichswiderstand gehörte einem Normalrheostaten (von I. CARPENTIER in Paris) an.

Ein Einfluss des genannten Kohärer-phänomens machte sich bemerk't erst wenn grössere Mengen nichtleitender Pulversubstanz hinzugefügt waren. Er war verschieden bei verschiedenen Metallen, am stärksten bei Silber und sehr fühlbar auch bei Kupfer, wogegen er bei Aluminium fast gar nicht bemerk't werden konnte.

3. Während der Arbeit wurden auch die spezifischen Gewichte der Metalle bestimmt, durch hydrostatische Wägung. Das spezifische Gewicht der Pulver der Nichtleiter wurde dagegen mittelst des Volumetrometers bestimmt, weil einige derselben, wie Marmor und besonders Bimstein, zu hygrokopisch waren, um die Verwendung der ersten Methode zu erlauben, und andere, wie Karborundum, nicht in zusammenhängenden Stücken zu haben waren. Die Resultate waren folgende:

#### *Spezifische Gewichte.*

Messing .....	8,45	Nickel .....	8,61
Gusseisen .....	7,14	Antimon .....	6,61
Schmiedeisen .....	7,79	Zinn .....	7,28
Zink .....	7,18	Marmor .....	2,71
Aluminium .....	2,65	Schwefelblume .....	2,06
Kupfer .....	8,79	Karborundum .....	3,10
Silber .....	10,45	Feldspat .....	2,56

Die Metalle waren nicht chemisch rein, sondern Handelsware. Besonders beim Nickel weicht der Wert 8,61 bedeutend von dem Werte etwa 8,8 für reinen Nickel ab.

4. Die Resultate der Messungen des elektrischen Leitungswiderstandes der Metallpulver und ihrer Gemische mit unleitenden Pulvern sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Der Kürze wegen bezeichnet

$W$  den Widerstand des Pulverkörpers im Widerstandszyylinder, in Ohm<sup>1)</sup>,

$\omega$  den spez. Widerstand, d. h. Widerstand eines Würfels von 1 cm Kantlänge, in Ohm.

$P$  das belastende Gewicht.

Die Widerstände  $W$  sind bei einem Pulvergemisch von zwei gegebenen Komponenten und bestimmter Belastung durch Kurven dargestellt, mit  $W$  als Ordinate und den prozentischen Gehalt des nichtleitenden Pulvers als Abszisse. (Die Fig. 2, 3 . . 16).

I. *Aluminium-Marmor.*

Marmor %	$P = 5 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$
30	0.180	0.479
35	1.59	4.23
40	4.59	12.19
42.5	6.69	17.79
45	8.54	22.71
50	16.34	43.44
55	31.19	82.94
57.5	47.89	127.4
60	61.18	163.0
62.5	84.13	223.8
65	129.9	345.3
67.5	325.2	864.4

II. *Zink-Marmor.*

Marmor %	$P = 5 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$
20	0.000	0.000
30	0.006	0.016
40	0.011	0.030
50	0.017	0.045
60	0.149	0.396
65	0.463	1.231
70	7.08	18.82
72.5	25.97	69.06
75	121.3	322.5
77.5	$\infty$	$\infty$

III. *Silber-Marmor.*

Marmor %	$P = 5 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$
40	0.008	0.021
45	0.020	0.053
50	0.084	0.223
52.5	0.474	1.260
55	6.95	18.48
56	27.73	73.72
57	$\infty$	$\infty$

<sup>1)</sup> Es bezeichnet  $\infty$  einen Widerstand grösser als 50000 Ohm.

## IV. Kupfer-Marmor.

Marmor %	$P = 5 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$
20	0.006	0.016
30	0.011	0.030
40	0.206	0.549
42.5	0.625	1.661
45	8.98	23.88
46.5	26.93	71.60
47.5	135.8	361.1
50	$\infty$	$\infty$

## V. Schmiedeisen-Marmor.

Marmor %	$P = 5 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$
0	0.044	0.116
20	0.165	0.440
30	0.301	0.799
40	1.104	2.94
45	4.11	10.93
50	28.78	76.52
52.5	92.68	246.4
55	327.3	870.2
57.5	639.3	1700
60	1020	2712
62.5	$\infty$	$\infty$

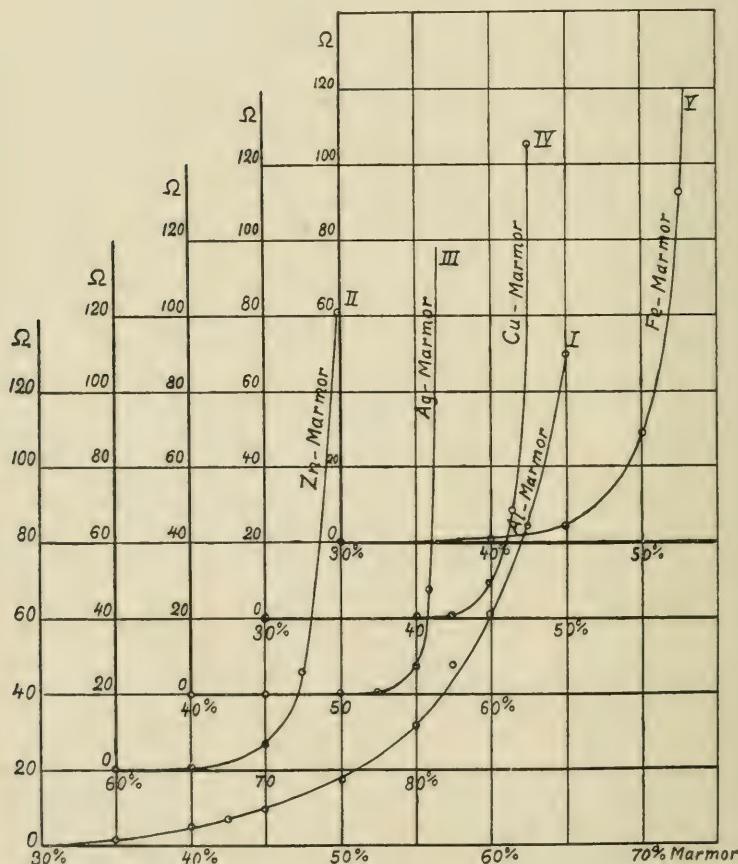


Fig. 2.

## VI. Messing-Marmor.

Mar- mor %	$P = 10 \text{ kg}$		$P = 7 \text{ kg}$		$P = 5 \text{ kg}$		$P = 3 \text{ kg}$		$P = 2 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$
40	0.009	0.024	—	—	0.025	0.066	—	—	0.034	0.091
45	0.013	0.048	0.028	0.078	0.039	0.103	0.049	0.131	0.068	0.181
50	0.036	0.097	0.056	0.148	0.077	0.204	0.100	0.266	0.144	0.382
55	0.074	0.197	0.108	0.287	0.149	0.395	0.230	0.612	0.319	0.848
60	0.351	0.934	0.611	1.63	0.815	2.17	1.15	3.06	1.54	4.09
62.5	0.890	2.37	1.72	4.57	3.49	9.28	8.66	23.03	12.94	34.40
63.75	4.90	13.03	9.66	25.69	16.14	42.91	23.38	62.16	32.63	86.76
65	11.69	31.08	22.55	59.95	34.20	90.92	51.01	135.7	64.94	172.7
66.25	33.33	88.62	56.84	151.1	81.16	215.8	168.3	447.5	192.1	510.7
67.5	78.57	208.9	161.7	410.6	213.2	567.0	276.2	734.5	293.8	781.0
68.75	203.12	540.2	259.8	690.7	287.8	765.2	—	—	—	—
70	$\infty$	—	—	—	—	—	—	—	—	—

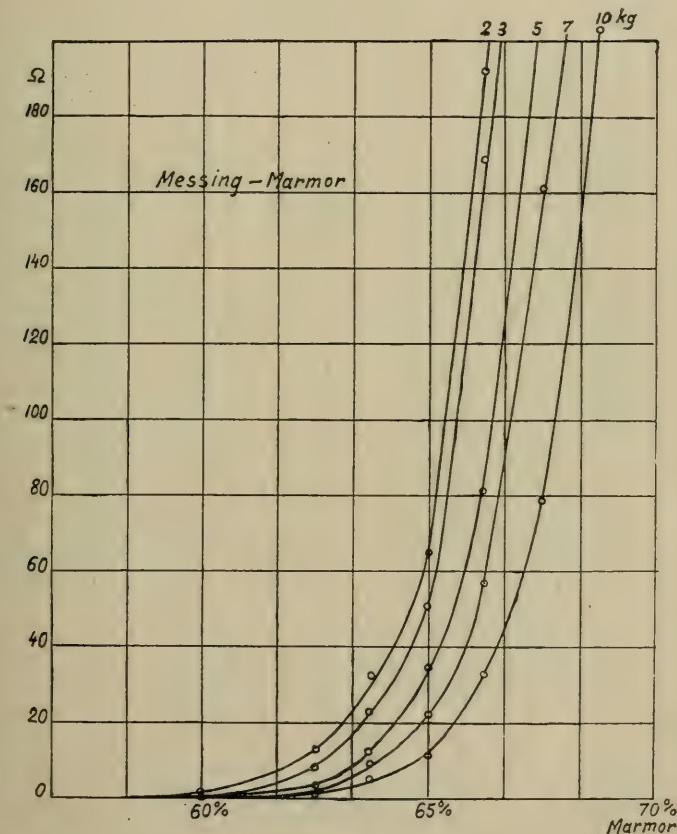


Fig. 3.

## VII. Zinn-Marmor.

Mar- mor %	$P = 10 \text{ kg}$		$P = 7 \text{ kg}$		$P = 5 \text{ kg}$		$P = 3 \text{ kg}$		$P = 2 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$
55	0.008	0.021	—	—	—	—	—	—	0.019	0.051
60	0.028	0.075	0.046	0.122	0.053	0.142	0.074	0.197	0.109	0.291
65	0.154	0.409	0.330	0.878	0.499	1.328	0.872	2.32	1.55	4.14
67.5	1.05	2.80	1.72	4.57	2.42	6.43	5.94	15.79	12.65	33.64
68.75	4.42	11.75	7.82	20.79	11.72	31.16	17.03	45.28	35.40	94.12
70	10.62	28.24	25.15	66.87	34.05	90.54	44.03	117.1	80.67	214.5
71.25	60.13	159.9	115.5	307.1	137.5	365.4	150.0	398.8	160.4	426.5
72.5	$\infty$									

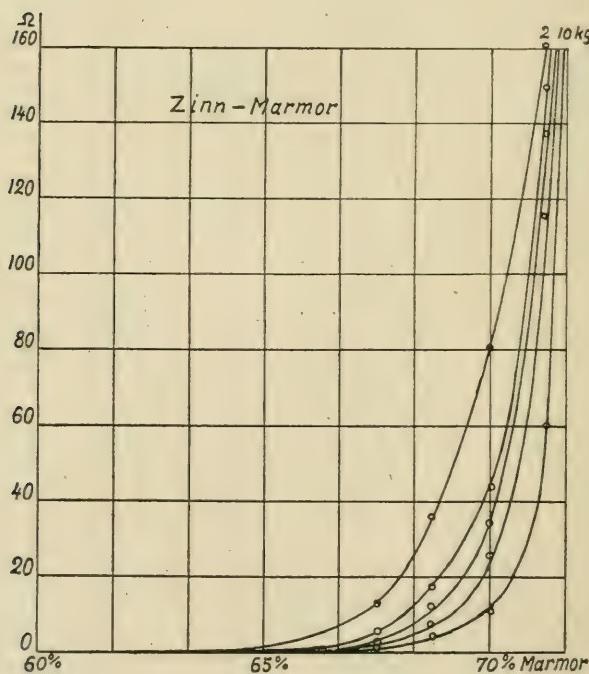


Fig. 4.

## VIII. Antimon-Marmor.

Mar-mor %	$P = 10 \text{ kg}$		$P = 7 \text{ kg}$		$P = 5 \text{ kg}$		$P = 3 \text{ kg}$		$P = 2 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$
0	0.020	0.053	0.035	0.093	0.045	0.120	0.063	0.168	0.075	0.199
10	0.042	0.112	0.050	0.133	0.055	0.146	0.070	0.186	0.081	0.215
20	0.063	0.168	0.130	0.346	0.160	0.426	0.297	0.790	0.332	0.883
30	0.203	0.540	0.311	0.827	0.401	1.066	0.566	1.505	0.706	1.88
40	0.526	1.399	1.18	3.14	2.02	5.37	3.44	9.15	5.71	15.18
45	1.16	3.08	2.71	7.21	4.73	12.58	8.90	23.66	16.85	44.80
47.5	1.68	4.47	6.14	16.33	10.29	27.21	25.45	67.67	57.07	151.7
50	5.35	14.23	16.13	42.88	24.64	65.51	54.83	145.8	99.20	263.8
52.5	13.98	37.17	37.11	98.68	76.28	202.8	110.9	294.9	155.3	413.0
55	84.18	223.8	183.7	488.4	331.9	882.4	433.3	1152	695.9	1850
56.25	273.5	727.3	541.7	1440	722.8	1922	873.0	2321	1003	2667
57.5	596.5	1586	918.5	2442	1127	2926	1370	3642	1558	4143
60	1246	3313	1921	5107	2651	7048	3128	8318	3714	9874

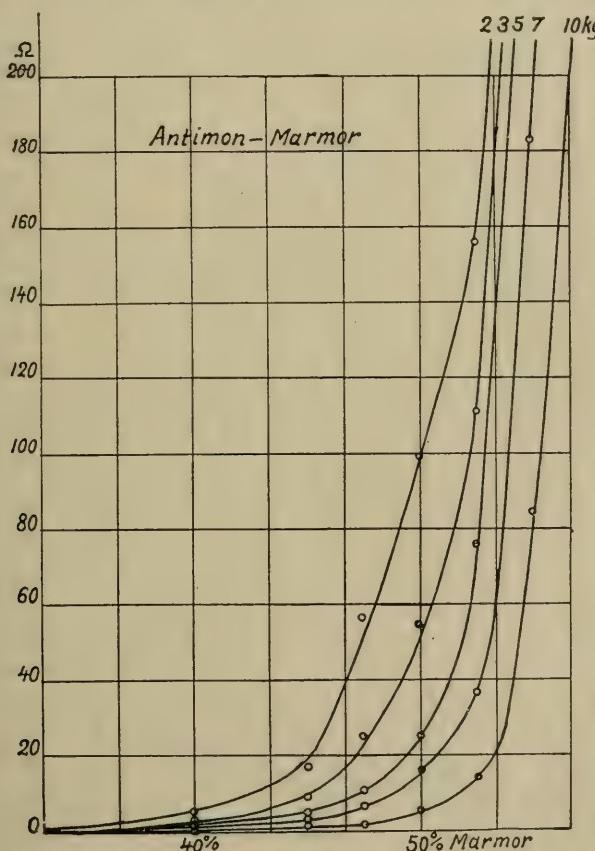


Fig. 5.

## IX. Nickel-Marmor.

Mar- mor %	$P = 10 \text{ kg}$		$P = 7 \text{ kg}$		$P = 5 \text{ kg}$		$P = 3 \text{ kg}$		$P = 2 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$
30	0.025	0.066	0.040	0.106	0.065	0.173	0.092	0.245	0.116	0.308
40	0.191	0.508	0.332	0.883	0.483	1.284	0.826	2.196	1.27	3.38
45	0.870	2.31	1.70	4.52	2.85	7.58	5.13	13.64	7.52	19.99
47.5	1.14	3.03	2.40	6.38	5.49	14.60	10.41	27.68	15.88	42.22
48.75	2.35	6.25	5.74	15.26	12.48	33.18	23.30	61.96	34.05	90.54
50	5.61	14.92	14.35	38.15	27.19	72.30	46.15	122.7	56.38	149.9
51.25	15.27	40.60	28.80	76.62	46.16	122.8	67.67	179.9	81.80	217.5
52.5	27.50	73.12	66.02	175.5	97.05	258.0	141.1	375.2	162.5	432.0
53.75	67.68	180.0	133.6	355.2	192.2	511.0	244.4	649.9	259.7	690.6
55	135.4	360.0	242.6	645.0	320.8	853.0	374.6	996.0	395.3	1051
57.5	249.4	663.1	494.1	1314						
58.75	506.0	1346	696.1	1851						
60	$\infty$									

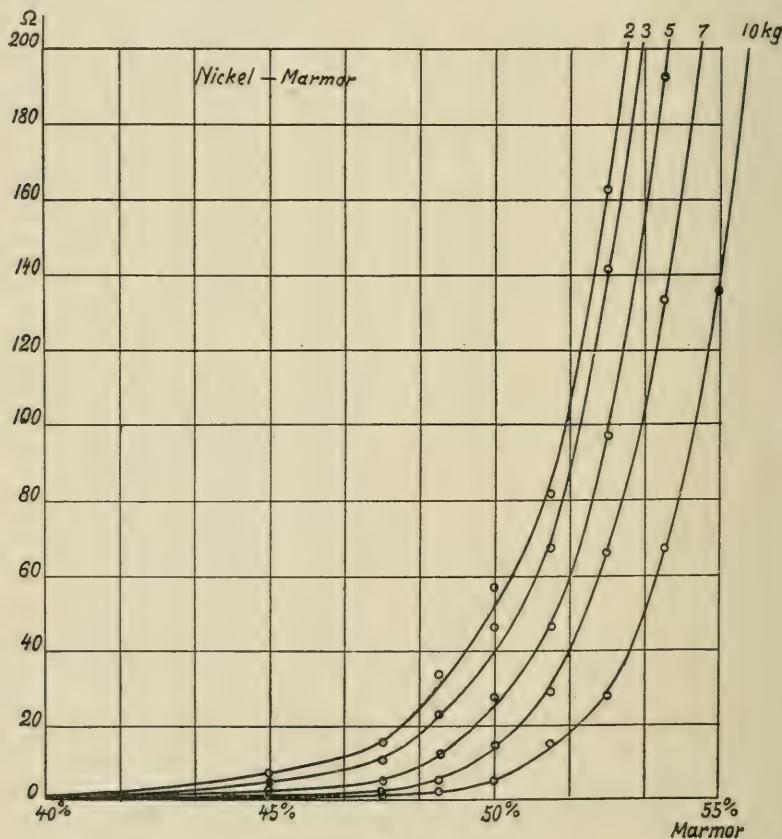


Fig. 6.

## X. Gusseisen-Marmor.

Mar- mor %	P = 10 kg		P = 7 kg		P = 5 kg		P = 3 kg		P = 2 kg	
	W	ω	W	ω	W	ω	W	ω	W	ω
0	0.087	0.231	0.147	0.390	0.183	0.487	0.227	0.604	0.293	0.789
10	0.137	0.363	0.229	0.608	0.293	0.780	0.365	0.971	0.467	1.242
20	0.243	0.647	0.363	0.965	0.488	1.30	0.603	1.61	0.854	2.28
30	0.536	1.43	0.905	2.41	1.23	3.27	1.53	4.07	1.98	5.26
35	0.894	2.38	1.29	3.43	1.87	4.97	2.26	6.02	2.98	7.91
40	1.59	4.13	2.91	7.71	4.00	10.64	5.96	15.82	7.69	20.45
45	2.95	7.83	4.40	11.69	6.34	16.85	7.95	21.15	10.57	28.11
47.5	3.62	9.62	7.49	19.91	9.70	25.81	12.98	34.52	15.00	39.85
50	8.12	21.57	14.97	39.80	21.17	56.29	27.39	72.83	33.19	88.24
52.5	11.55	30.71	23.55	62.61	34.79	92.50	49.91	132.7	65.48	174.1
55	29.64	78.82	56.20	149.4	83.35	221.6	102.9	273.6	138.7	368.8
56.25	47.09	125.2	97.12	258.2	139.3	370.3	179.3	476.8	248.4	660.6
57.5	78.25	208.0	141.6	376.5	196.0	521.2	254.6	677.0	328.8	874.2
60	200.0	531.8	391.7	1042	504.1	1340	587.0	1561	928.6	2469
62.5	452.4	1203	869.8	2313	1000	2659	1062	2824	1273	3384

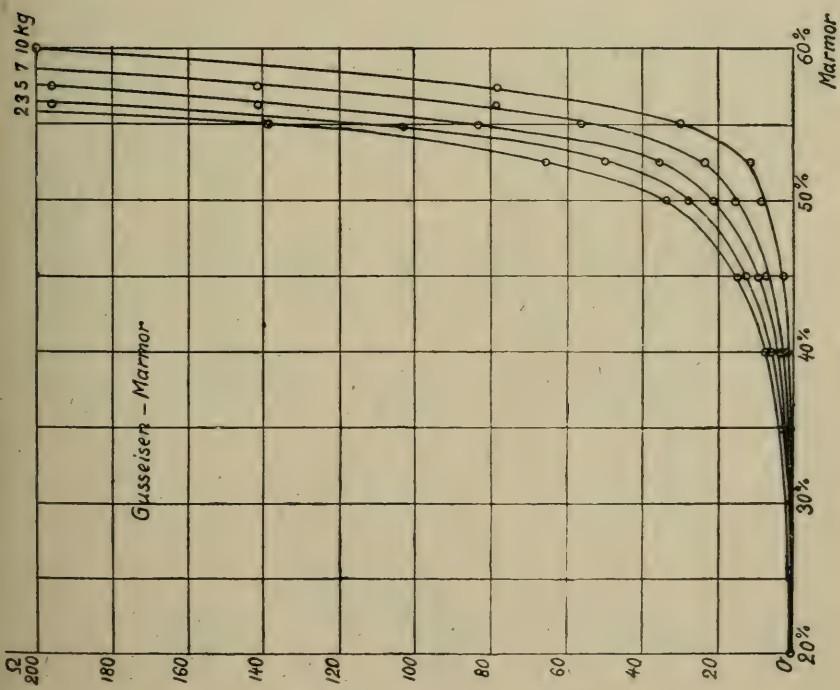


Fig. 7.

## XI. Gusseisen-Schwefel.

Schwefel %	$P = 10 \text{ kg}$		$P = 7 \text{ kg}$		$P = 5 \text{ kg}$		$P = 3 \text{ kg}$		$P = 2 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$
10	0.147	0.215	0.252	0.669	0.310	0.824	0.415	1.107	0.524	1.300
20	0.320	0.853	0.469	1.247	0.587	15.61	0.697	1.854	0.833	2.22
30	1.53	4.05	2.51	6.67	3.14	8.35	4.52	12.03	5.92	15.73
35	5.14	13.68	8.16	21.69	10.34	27.49	13.37	35.54	15.38	40.90
37.5	8.08	21.49	14.81	39.39	22.02	58.54	28.54	75.90	37.14	98.74
40	25.52	67.86	49.60	131.9	68.48	182.1	86.62	230.3	110.3	293.2
41.25	64.41	171.3	103.4	274.9	135.3	359.7	166.7	443.2	206.8	549.8
42.5	104.1	276.8	189.8	504.8	230.1	611.7	285.4	759.0	344.9	917.0
43.75	180.9	481.1	315.5	838.8	326.4	868.0	434.5	1155	494.0	1313
45	333.3	886.4	443.4	1179	658.6	1755	822.8	2188	1011	2687
47.5	724.1	1925	980.2	2606	1151	3059	1381	3672	1667	4432

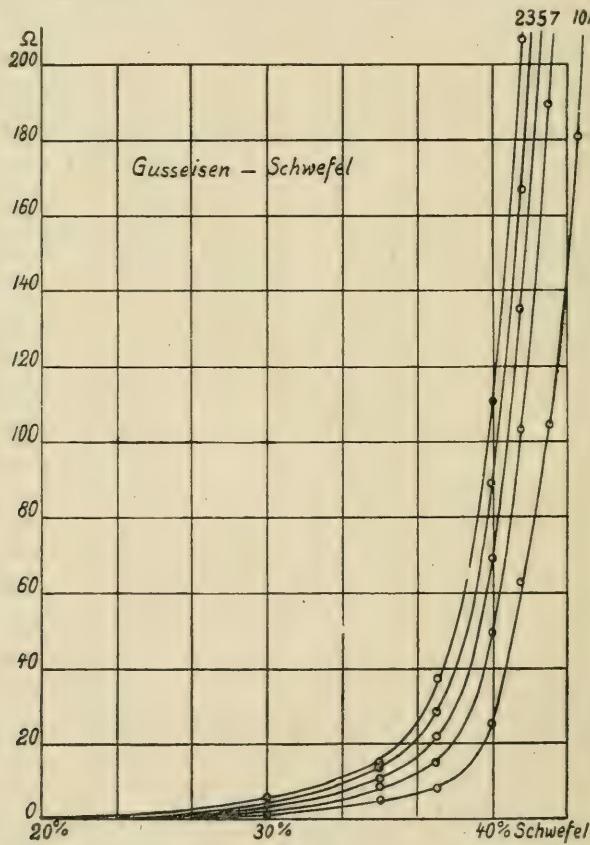


Fig. 8.

## XII. Gusseisen-Karborundum.

Karbo-rundum %	P = 10 kg		P = 7 kg		P = 5 kg		P = 3 kg		P = 2 kg	
	W	$\omega$	W	$\omega$	W	$\omega$	W	$\omega$	W	$\omega$
10	0.090	0.238	0.145	0.386	0.188	0.499	0.221	0.587	0.264	0.686
20	0.197	0.524	0.295	0.785	0.369	0.911	0.495	1.315	0.558	1.485
30	0.548	1.457	0.921	2.45	1.16	3.07	1.44	3.83	1.68	4.47
35	0.773	2.06	1.36	3.63	1.77	4.72	2.32	6.17	2.71	7.20
40	2.17	5.76	3.26	8.67	4.12	10.97	4.65	12.37	5.44	14.46
45	3.87	10.28	5.56	14.74	6.79	18.06	8.06	21.42	9.45	25.14
47.5	4.98	13.24	8.97	23.84	11.98	31.85	15.19	40.38	17.18	45.38
50	15.13	40.22	21.46	57.06	27.06	71.95	31.55	83.88	37.71	100.3
51.25	20.00	53.18	27.16	72.23	34.21	90.95	42.08	111.9	50.41	134.0
52.5	27.40	72.85	46.61	123.9	57.76	153.6	67.64	179.8	82.64	219.7
53.75	42.08	111.9	70.48	187.4	94.16	250.4	108.3	288.1	128.8	342.5
55	69.06	183.6	111.9	297.4	150.0	398.8	165.0	438.6	193.7	515.0
56.25	106.2	282.4	177.8	472.7	200.8	534.0	234.7	624.1	285.4	759.0
58	173.1	460.3	306.3	814.5	339.0	901.4	417.4	1110	454.3	1208
60	270.6	719.5	400.9	1066	546.0	1452	759.5	2019	822.8	2188
62.5	639.4	1700	879.5	2339	1198	3185	1410	3749	1500	3990

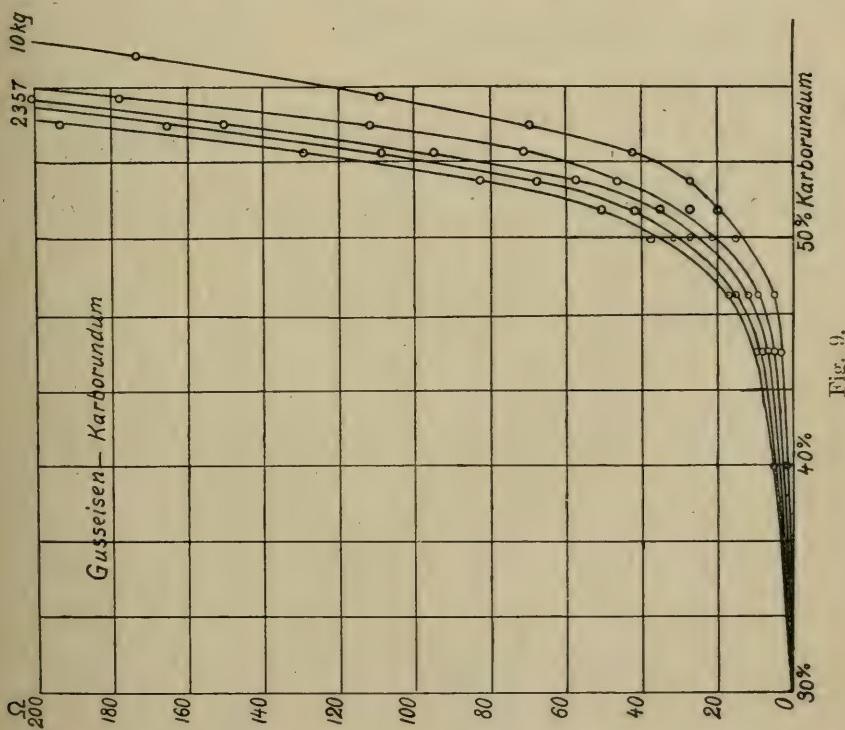


Fig. 9.

## XIII. Gusseisen-Bimstein.

Bimstein %	$P = 10 \text{ kg}$		$P = 7 \text{ kg}$		$P = 5 \text{ kg}$		$P = 3 \text{ kg}$		$P = 2 \text{ kg}$	
	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$	$W$	$\omega$
10	0.188	0.499	0.260	0.692	0.314	0.835	0.471	1.253	0.553	1.47
20	0.525	1.30	0.883	2.35	1.12	2.97	1.35	3.60	1.67	4.43
25	0.859	2.28	1.43	3.80	1.92	5.11	2.44	6.50	2.93	7.88
30	2.32	6.18	4.21	11.19	6.71	17.84	8.30	22.06	10.48	27.87
32.5	4.14	11.01	6.74	17.91	10.12	26.91	12.57	33.43	16.25	43.20
35	6.42	17.07	12.22	32.50	20.21	53.74	25.76	68.50	31.55	83.88
37.5	15.46	41.11	28.66	76.20	47.47	126.2	62.24	165.5	78.20	207.9
40	30.65	81.48	65.47	174.1	86.65	230.3	111.9	297.4	150.6	400.5
41.25	43.64	116.0	81.94	217.9	135.3	359.7	173.8	462.2	221.9	590.1
42.5	54.39	144.6	130.9	348.2	192.1	510.9	302.5	804.2	379.8	1010
43.75	85.52	227.4	196.0	521.2	328.2	872.8	419.8	1116	561.6	1493
46.25	219.3	583.0	425.9	1132	613.7	1632	730.2	1941	934.2	2484
48.75	337.1	980.4	666.7	1773	923.0	2454	1079	2869	1326	3524
51.0	891.8	2132	1151	3059	1703	4527	2000	5320	2878	7652

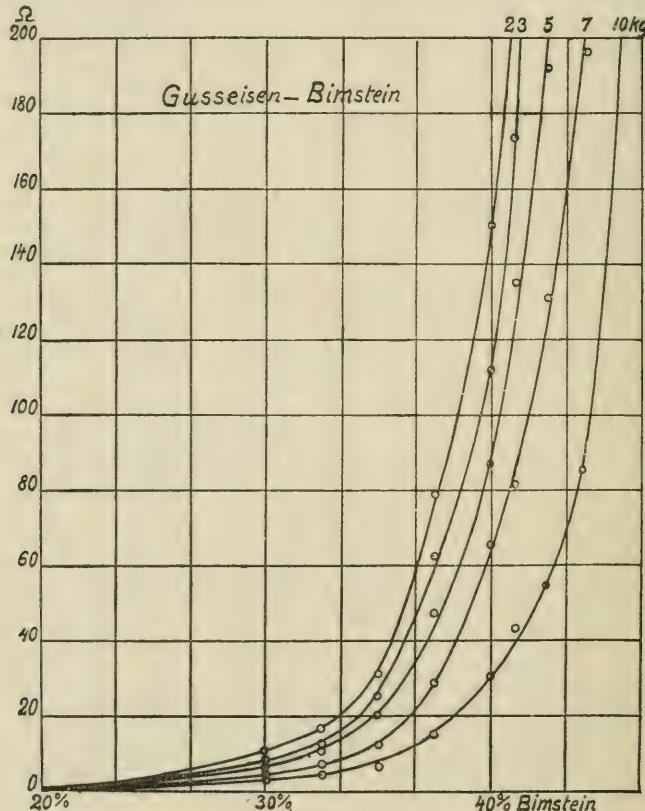


Fig. 10.

## XIV. Gusseisen-Feldspat.

Feldspat %	P = 10 kg		P = 7 kg		P = 5 kg		P = 3 kg		P = 2 kg	
	W	$\omega$	W	$\omega$	W	$\omega$	W	$\omega$	W	$\omega$
10	0.115	0.305	0.188	0.499	0.234	0.621	0.304	0.809	0.399	1.062
20	0.227	0.604	0.369	0.981	0.444	1.19	0.546	1.46	0.645	1.72
30	0.630	1.68	1.07	2.85	1.33	3.52	1.61	4.28	1.99	5.30
35	1.01	2.69	1.70	4.51	2.04	5.42	2.44	6.50	2.90	7.71
40	1.78	4.76	3.39	9.02	4.36	11.60	5.35	14.23	6.49	17.27
45	5.10	13.57	8.76	23.30	12.68	33.71	15.71	41.78	20.16	53.60
47.5	6.69	17.80	13.37	35.54	17.38	46.22	22.55	59.97	29.51	78.45
50	13.84	36.80	28.90	76.84	37.80	100.5	52.04	138.4	72.27	192.1
52.5	29.51	78.45	64.15	170.6	84.04	223.5	117.4	312.1	157.8	419.5
55	77.88	207.1	152.5	405.5	188.4	500.8	237.6	631.8	333.4	886.4
56.25	98.02	260.6	203.2	540.4	282.0	749.7	317.9	842.8	400.9	1066
58.75	219.3	583.1	354.6	943.0	470.9	1252	682.0	1813	788.7	2097
61.25	592.7	1576	904.7	2405	1105	2939	1421	3778	1546	4111

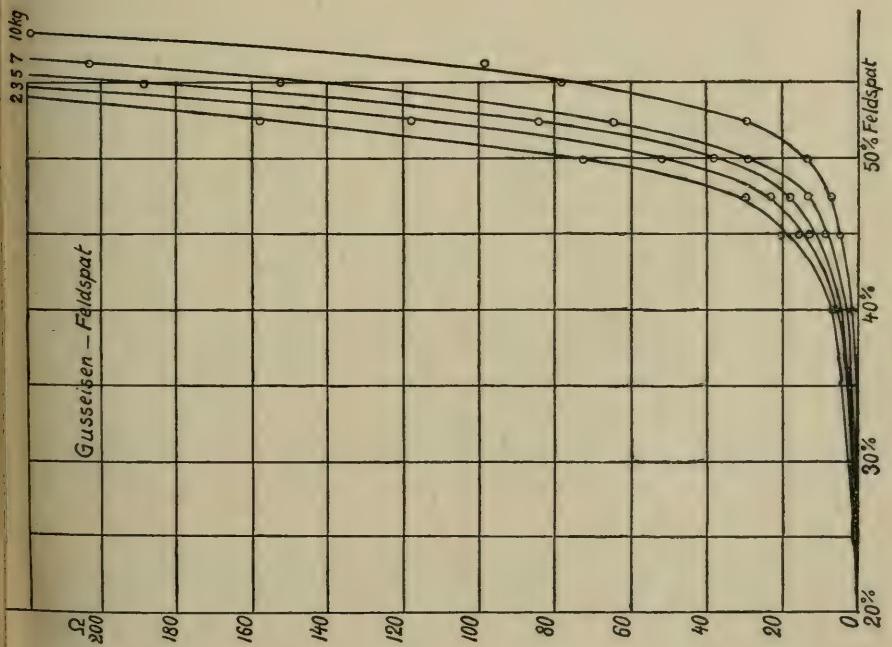


Fig. 11.

## XV. Antimon-Karborundum.

Karbo-rundum %	P = 10 kg		P = 7 kg		P = 5 kg		P = 3 kg		P = 2 kg	
	W	ω	W	ω	W	ω	W	ω	W	ω
20	0.093	0.248	0.164	0.436	0.197	0.524	0.259	0.602	0.293	0.780
30	0.151	0.401	0.255	0.678	0.373	0.991	0.523	1.392	0.706	1.962
32.5	0.985	2.62	1.88	4.99	2.39	6.34	3.24	8.60	3.75	9.96
35	4.60	12.23	7.24	19.25	9.45	25.14	12.16	32.33	18.24	48.50
37.5	6.79	18.06	11.37	30.23	16.95	45.08	26.62	70.78	33.91	90.16
40	10.83	28.81	27.40	72.78	47.09	125.2	70.21	186.7	88.88	236.3
41.25	21.93	58.30	52.67	140.1	64.94	172.7	89.66	238.4	118.8	315.9
42.5	48.55	129.1	84.07	223.5	109.2	290.4	138.7	368.7	177.3	471.4
43.75	83.48	222.0	141.0	374.9	160.4	426.4	205.7	546.9	228.3	607.0
45	133.4	354.6	259.8	690.7	342.1	909.5	415.7	1105	480.4	1277
46.25	255.6	679.5	383.9	1021	448.4	1179	510.2	1356	563.8	1499
48.75	696.2	1851	834.8	2220	968.5	2575	1062	2824	1331	3538

## XVI. Antimon-Bimstein.

Bim-stein %	P = 10 kg		P = 7 kg		P = 5 kg		P = 3 kg		P = 2 kg	
	W	ω	W	ω	W	ω	W	ω	W	ω
10	0.137	0.364	0.271	0.719	0.431	1.15	0.636	1.70	0.799	2.13
15	0.295	0.785	0.774	1.99	1.17	3.12	2.21	5.88	3.52	9.37
20	0.961	2.55	2.29	6.09	3.87	10.28	7.47	19.86	11.19	29.74
22.5	1.85	4.91	6.82	18.13	10.24	27.23	32.59	86.66	71.66	190.5
25	5.06	13.45	16.97	45.11	31.68	84.24	72.41	192.5	128.3	341.1
26.25	8.49	22.57	23.29	61.93	49.40	131.3	138.7	368.7	167.0	443.9
27.5	22.02	58.55	101.2	269.1	173.9	462.3	347.9	925.1	386.5	1028
28.75	38.19	101.5	170.3	452.7	255.6	679.6	412.4	1096	531.0	1412
30	63.89	169.9	—	—	—	—	—	—	—	—
31.25	170.4	453.0	278.4	740.3	425.9	1132	696.1	1851	782.0	2079
33.25	300.0	797.6	559.4	1487	719.7	1913	953.4	2535	1103	2932
35	594.2	1580	932.6	2480	972.3	2585	1146	3046	1273	3385

Die Kurven haben alle einen ähnlichen Verlauf. Zuerst steigen sie sehr langsam, dann schneller und von einem gewissen Punkte an werden sie sehr steil. Denselben könnten viele Einzelheiten entnommen werden, in Bezug auf das Verhalten der verschiedenen Metallpulver

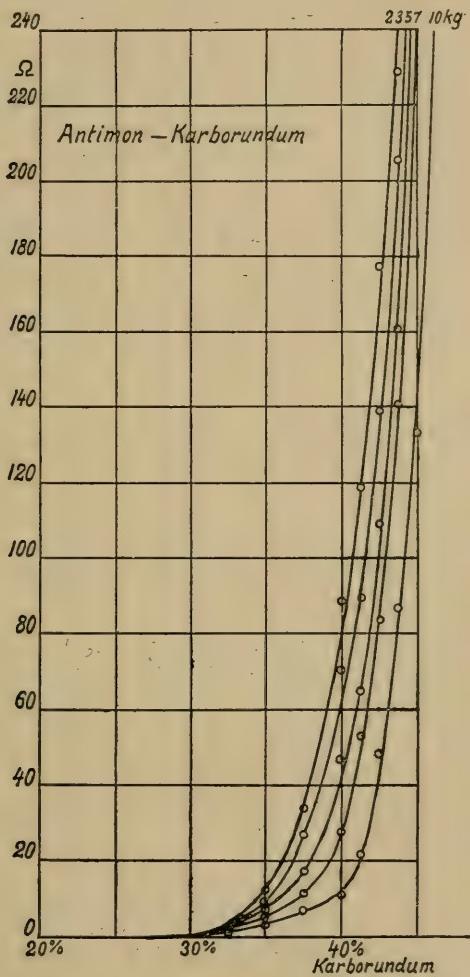


Fig. 12.

oder der Gemische, denen die Metallkomponente gemeinsam ist, oder der Gemische mit derselben nichtleitenden Komponente u. s. w., auf welche alle jedoch nicht eingegangen werden soll.

Fig. 13.

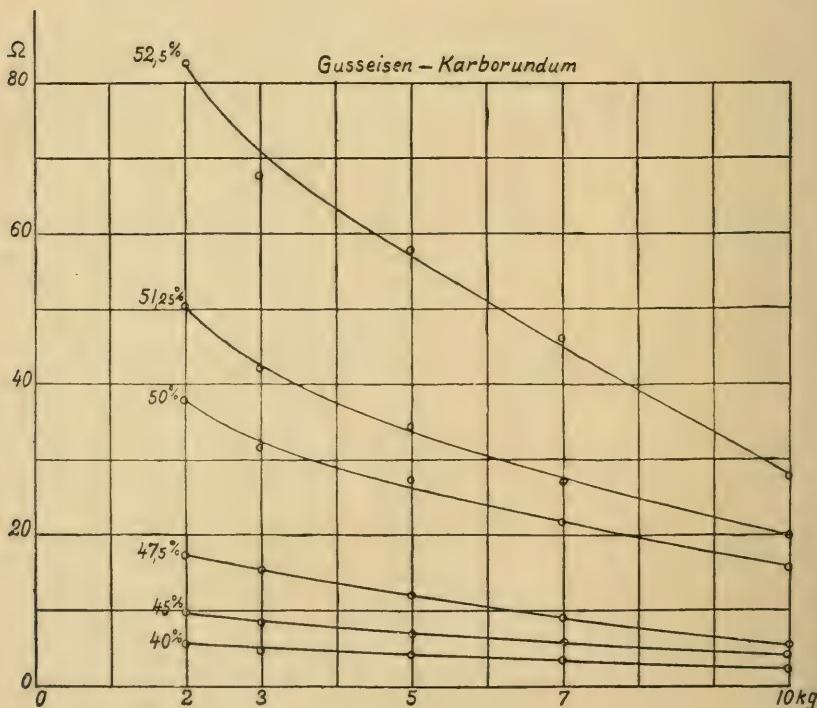
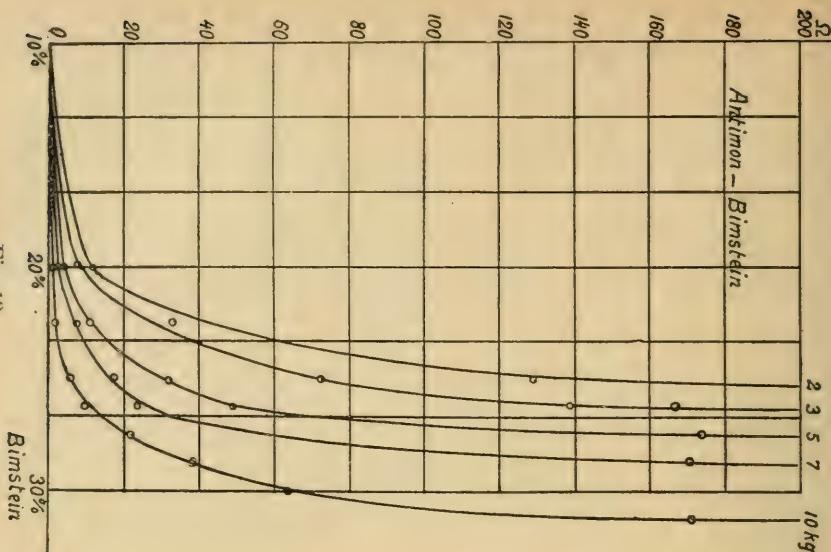


Fig. 14.

Zuletzt haben wir in den Fig. 14 . . . 17 vier Kurvenscharen, die jede einem bestimmten Gemisch Metall- Nichtmetall entsprechen, aber die einzelnen Kurven sich auf denselben Prozentgehalt der beiden Kom-

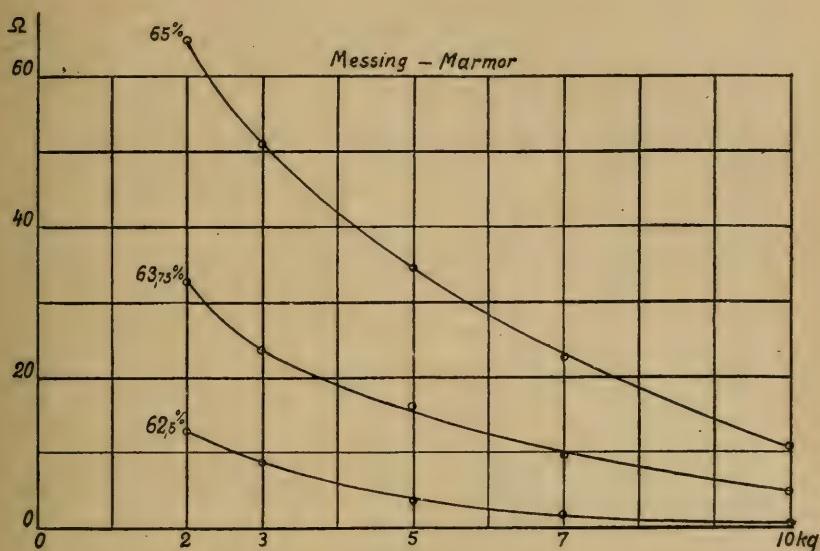


Fig. 15.

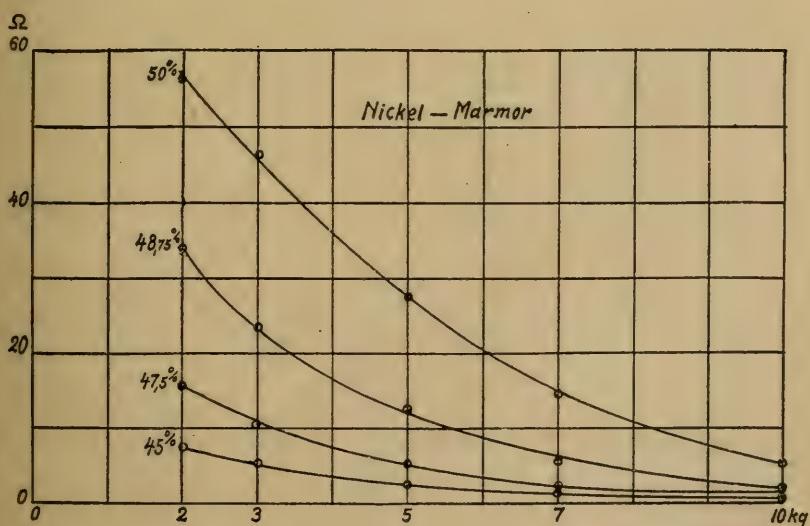


Fig. 16.

ponenten beziehen, und die belastenden Gewichte  $P$  zur Abszisse haben. Mit wachsender Belastung nimmt der Widerstand ab und im allgemeinen sogar sehr bedeutend.

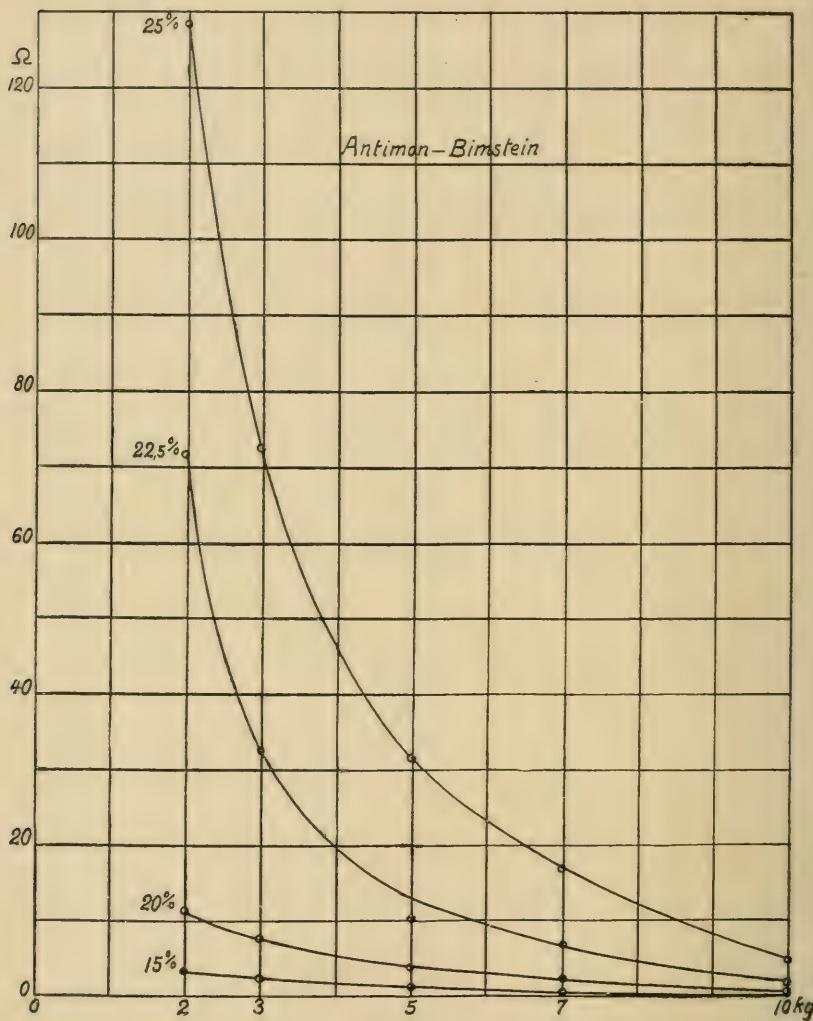


Fig. 17.

Obige Arbeit wurde im Herbst 1915 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

# Untersuchungen über die Ayrton'sche Relation für den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden

von

E. PALMÉN und H. WÄYRYNEN.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 52).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Die von Frau HERTHA AYRTON aufgestellte Relation für den elektrischen Lichtbogen (hier bei Gleichstrom) lautet:

$$E = a + bl + \frac{c + dl}{i},$$

wo  $i$ ,  $E$  und  $l$  bez. die Stromstärke, Spannung und Länge des Lichtbogens,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  Konstanten sind.

Man findet nähere Angaben über die Geschichte des Problems in der umfassenden Arbeit der Herren THURE LESCH und MARTIN SUNDWALL<sup>1)</sup>, zu welcher die Experimente im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind.

Die Untersuchungen Frau AYRTONS bezogen sich auf Kohlenelektroden. Zu Metallelektroden, und zwar beide Elektroden des Bogens aus demselben Material, (symmetrischer Bogen), wurden sie von GUYE und ZEBRIKOFF ausgedehnt. Wir stellen hier ihre Resultate zusammen.

<sup>1)</sup> Öfvers. af Finska Vet. Soc. förh. Bd. LIV. 1911—1912. Afd. A. N:o 16.  
Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. I. 22.

*Guye u. Zebrikoffs Konstanten in Ayrtons Relation.*

M e t a l l	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Gold . . . . .	20.82	4.62	12.17	20.97
Platin . . . . .	24.29	4.80	0	20.33
Silber . . . . .	14.19	3.64	11.36	19.01
Palladium . . . . .	21.64	3.70	0	21.78
Kupfer . . . . .	21.38	3.03	10.69	15.24
Kobalt . . . . .	20.71	2.09	2.07	10.12
Nickel . . . . .	17.14	3.89	0	17.48
Eisen . . . . .	15.73	2.52	9.44	15.02

Die Herren LESCH und SUNDWALL erhielten für den symmetrischen Bogen:

*Lesch u. Sundwalls Konstanten in Ayrtons Relation.*

Elektrodenmaterial	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Kohle . . . . .	36.4	2.2	29.2	8.1
Kupfer . . . . .	20.9	2.4	12.6	9.1
Neusilber . . . . .	26.0	2.6	0.0	2.0
Eisen . . . . .	14.8	3.2	16.2	13.2
Stahl . . . . .	19.9	3.6	6.0	12.5

Die Übereinstimmung der vergleichbaren Zahlen beider Tabellen, bei Kupfer- und bei Eisenelektroden, ist nicht besonders gross, jedoch besser bei Kupfer, und hängt sicher nicht nur von Beobachtungsfehlern ab.

Die Herren LESCH und SUNDVALL untersuchten auch den asymmetrischen Lichtbogen zwischen einer Kohlenelektrode und einer Elektrode aus einem der vier Metalle ihrer obigen Tabelle. Sie fanden, dass die AYRTON'sche Relation gilt, aber mit anderen Konstanten je nach der einen oder anderen Stromrichtung.

2. Der Zweck unserer Arbeit war die Prüfung der AYRTON'schen Relation für den symmetrischen Bogen zwischen Elektroden aus Eisen, Nickel, Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Silber, Aluminium und Messing sowie für den asymmetrischen Bogen bei verschiedenen Kombinationen dieser Metalle. Die letztere Absicht blieb aber unrealisiert. Die Versuchs-anordnung war dieselbe wie in der Arbeit der Herren LESCH und SUND-

VALL, man mass bei nach einander veränderter Stromstärke des Bogens diese Stromstärke sowie die Spannung, und zwar für verschiedene Längen  $l$  des Lichtbogens. Diese Länge wurde erhalten aus der Länge des Bildes des Lichtbogens, das mittelst einer Linse auf einem Papier-schirm entworfen wurde. Nur wurde jetzt eine besondere Lampe konstruiert mit Wasserkühlung der Elektroden, in anbetracht der leichter schmelzenden Metalle. Die Temperatur wurde dadurch erniedrigt, jedoch ungenügend für Elektroden aus Zinn und Blei. Versuche mit Elektroden aus diesen beiden Materialien blieben deshalb ohne Resultat. Der Bogen zwischen Aluminiumelektroden war zufolge der starken Oxydation zu instabil, um die Messung der Länge des Bogens zu ermöglichen, und zuletzt erlischt die Lampe. Es blieb folglich für unsere Untersuchung als Elektrodenmaterial übrig: Kohle, Eisen, Nickel, Silber, Zink, Kupfer und Messing. Bei Kohlenelektroden wurde eine einfachere Lampe ohne Wasserkühlung benutzt.

Die Länge  $l$  des Lichtbogens wird in mm, der Potentialunterschied  $E$  der beiden Lampenelektroden in Volt, die Stromstärke  $i$  in Ampère, die im Bogen verbrauchte elektrische Arbeit  $W$  in Watt angegeben. Die Einheiten der vier AYRTON'schen Konstanten sind folgende:

$a$	$b$	$c$	$d$
Volt	Volt mm	Watt	Watt mm

3. Zuerst wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt:

### Versuchsreihe I.

*Beide Elektroden aus Homogenkohle.*

Durchmesser der positiven = 13 mm, der negativen = 12 mm.

$i = 3$  amp.

$i = 4$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$	Bild	$l$	$E$	$W$
6.4	0.95	67.4	202.2	6.7	1.00	61.8	247.2
9.1	1.35	68.5	205.5	11.7	1.74	70.3	281.2
11.9	1.77	76.0	228.0	19.0	2.82	78.7	314.4
17.8	2.65	84.8	254.4	26.7	3.97	87.1	348.4
26.8	3.98	97.9	293.7	31.1	4.63	91.6	366.4
37.3	4.89	104.4	314.6	43.2	5.09	95.8	383.2

$i = 5$  amp. $i = 6$  amp.

Bild	<i>l</i>	<i>E</i>	<i>W</i>
7.9	1.17	59.6	298.0
13.2	1.96	68.1	340.5
21.2	3.15	76.3	381.5
29.4	4.36	85.3	426.5
31.0	4.60	87.2	436.0
35.6	5.29	91.3	456.5
42.6	6.32	97.2	486

Bild	<i>l</i>	<i>E</i>	<i>W</i>
7.8	1.16	59.2	355.2
11.3	1.68	61.6	369.6
18.1	2.69	69.2	415.2
26.0	3.86	77.2	463.2
32.8	4.88	83.4	500.4
37.1	5.52	87.2	523.2
38.3	5.69	89.4	536.4

 $i = 7$  amp. $i = 8$  amp.

Bild	<i>l</i>	<i>E</i>	<i>W</i>
6.5	0.97	56.5	395.5
14.2	2.11	63.1	441.7
16.5	2.45	66.9	468.3
23.2	3.45	72.2	505.4
29.5	4.38	77.6	543.2
38.2	5.68	84.2	599.4
42.3	6.29	88.0	616.0

Bild	<i>l</i>	<i>E</i>	<i>W</i>
7.0	1.04	55.5	444.0
13.5	2.00	61.5	492.0
17.4	2.59	65.1	520.8
21.0	3.12	69.0	552.0
32.5	4.83	77.7	621.6
39.6	5.88	83.9	671.2
48.2	7.17	90.4	723.2

 $i = 9$  amp. $i = 10$  amp.

Bild	<i>l</i>	<i>E</i>	<i>W</i>
8.5	1.26	57.0	513.0
14.9	2.22	61.3	551.7
22.2	3.30	67.6	608.4
25.1	3.73	70.5	634.5
31.6	4.70	75.4	678.6
40.6	6.03	83.8	754.2
48.0	7.13	89.4	804.6

Bild	<i>l</i>	<i>E</i>	<i>W</i>
9.5	1.41	57.0	570.0
14.1	2.09	59.9	599.0
16.5	2.45	62.9	629.0
25.2	3.75	69.4	694.0
26.7	3.97	70.6	706.0
34.8	5.17	77.3	773.0
48.6	7.22	87.0	870.0

$$i = 11 \text{ amp.}$$

Bild	<i>l</i>	<i>E</i>	<i>W</i>
5.2	0.77	53.3	586.3
10.6	1.57	57.0	627.0
16.0	2.38	61.3	674.3
26.6	3.95	69.7	766.7
31.0	4.60	72.5	797.5
34.7	5.17	75.5	832.7
43.5	6.46	80.9	889.9

Bei konstant gehaltener Stromstärke  $i$  ist der Widerstand  $W_i$  eine lineare Function der Länge  $l$  des Lichtbogens

$$(2) \quad W_i = A_i + B_i l.$$

Dies veranschaulicht in der Tat recht genau eine graphische Darstellung der Resultate in der ganzen Versuchsreihe, wie die Schar von geraden Linien in der Fig. 1.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet man für die 9 Paare Koeffizienten  $A$  und  $B$  die Werte:

<i>i</i> amp.	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>i</i> amp.	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>i</i> amp.	<i>A</i>	<i>B</i>
3	172.14	29.79	6	306.78	39.84	9	443.79	50.67
4	220.92	31.96	7	360.78	42.07	10	496.60	52.40
5	264.75	36.25	8	402.40	45.56	11	539.22	55.88

Gemäss (1) ist

$$(3) \quad W = Ei = i(a + bl) + c + dl,$$

$$\text{somit } (4) \quad A_i = c + ia, \quad B_i = d + ib.$$

Aus diesen 9 Paaren von Gleichungen berechnet man jetzt die Koeffizienten  $a$ ,  $c$ ,  $b$ ,  $d$  nach der Methode der kleinsten Quadrate. Es ergibt sich

$$(5) \quad \begin{cases} a = 45,75 \text{ volt}, \\ c = 35,70 \text{ watt}, \end{cases} \quad \begin{cases} b = 3,33 \text{ volt/mm}, \\ d = 19,31 \text{ watt/mm}, \end{cases}$$

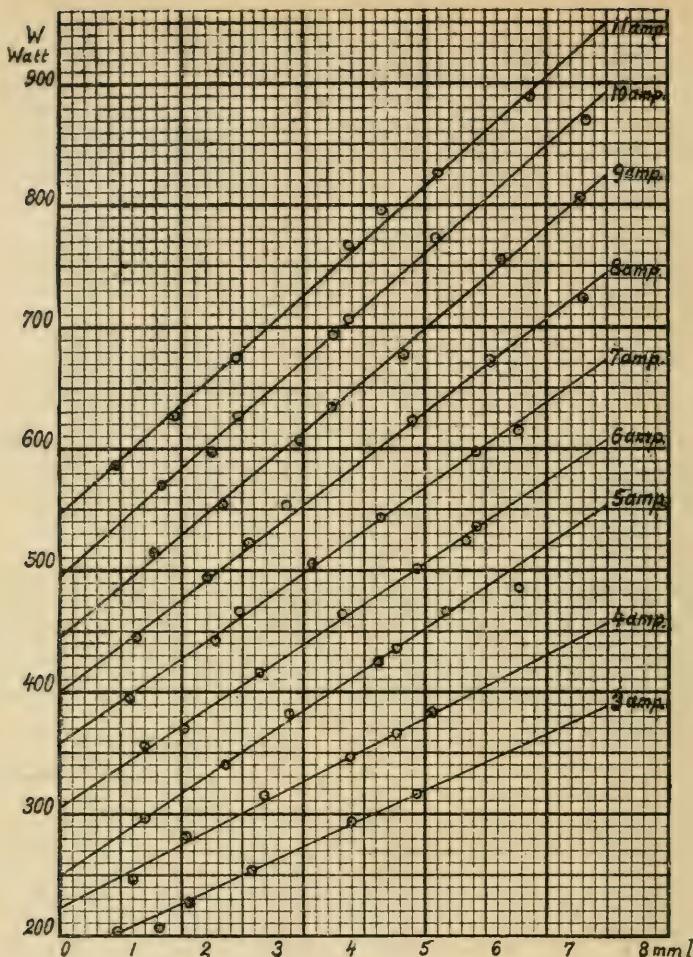


Fig. 1.

und die AYRTON'sche Relation für unseren symmetrischen Bogen zwischen Kohleelektroden:

$$(6) \quad E = 45,75 + 3,33 l + \frac{35,70 + 19,31 l}{i}.$$

Die Koeffizienten weichen bedeutend ab von den von LESCH und SUNDVALL gefundenen Zahlen. Dasselbe hat sich aber auch bei anderen Forschern ergeben und ist keineswegs von Beobachtungsfehlern bedingt.

Sehr wahrscheinlich spielen die innere Struktur und die Dimensionen der Elektrodenkohlen hierbei eine grosse Rolle.

Das Vergrösserungsverhältnis zwischen Bild und Bogen war bei den Kohlenelektroden 6,73 : 1, bei allen übrigen Versuchen 7,6 : 1.

### Versuchsreihe II.

4. Die Elektroden bestanden aus *Eisenstäben* vom Durchmesser 6 mm. Der Bogen war recht stabil mit einem intensiven violetten Licht.

$i = 3$  amp.

$i = 4$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
10.8	1.42	46.5	139.5
16.0	2.11	50.7	152.1
20.6	2.71	56.0	168.0
21.6	2.84	56.8	170.4
32.4	4.25	61.5	202.5

Bild	$l$	$E$	$W$
11.0	1.45	41.8	167.2
16.4	2.16	46.8	187.2
23.0	3.03	50.8	203.2
31.6	4.16	59.0	236.0
37.75	4.97	61.4	245.6

$i = 5$  amp.

$i = 6$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
11.0	1.45	38.8	194.0
18.5	2.43	44.6	223.0
31.5	4.15	54.2	271.0
34.0	4.47	56.0	280.0
39.0	5.13	58.2	291.0

Bild	$l$	$E$	$W$
10.2	1.34	36.1	216.6
14.0	1.84	38.6	231.6
23.0	3.03	45.2	271.2
30.2	3.98	50.2	301.2
40.4	5.32	55.9	335.4

$i = 7$  amp.

$i = 8$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
11.6	1.53	35.4	247.8
15.5	2.04	38.0	266.0
22.8	3.00	42.6	298.2
29.0	3.82	45.0	315.0
37.0	4.87	50.4	352.8

Bild	$l$	$E$	$W$
10.0	1.32	33.6	268.8
16.4	2.16	36.5	292.0
25.5	3.36	42.2	337.6
35.6	4.68	48.2	385.6
38.4	5.05	48.8	390.4

$i = 9 \text{ amp.}$  $i = 10 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
10.6	1.40	33.6	302.4
15.6	2.05	35.6	320.4
23.7	3.12	40.7	366.3
33.0	4.34	45.5	409.5
37.0	4.87	47.5	427.5

Bild	$l$	$E$	$W$
10.0	1.32	32.5	325.0
15.5	2.04	34.8	348.0
21.2	2.79	38.2	382.0
31.0	4.08	43.0	430.0
39.0	5.13	46.6	466.0

Als Ayrton'sche Relation für Eisenelektroden wird hier nach demselben Verfahren wie in der Versuchsreihe I berechnet

$$(7) \quad E = 23,38 + 2,35 l + \frac{38,48 + 14,98 l}{i}$$

Wegen der Kosten für Klichées wird das entsprechende von einer Geradenschar gebildete Diagram hier weggelassen. Dasselbe gilt alle Karaktäristikenkurven (d. h.  $l$  konstant,  $i$  Abszisse,  $E$  Ordinate, wie sie z. B. in der Arbeit von LESCH und SUNDVALL gegeben sind).

### Versuchsreihe III.

5. Die Elektroden waren Nickelstäbe mit 6 mm Durchmesser. Der Bogen war ziemlich variirend zufolge der starken Oxydbildung, so dass zu grösseren Stromstärken als 6 amp. nicht fortgeschritten werden konnte.

 $i = 2.5 \text{ amp.}$  $i = 3 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
7.6	1.00	40.4	101.0
15.3	2.01	46.4	116.0
22.8	3.00	58.0	145.0
29.6	3.90	65.2	163.0
38.8	5.10	71.8	179.5

Bild	$l$	$E$	$W$
5.8	0.76	37.2	111.6
11.6	1.53	43.6	130.8
18.7	2.46	51.3	153.9
25.2	3.32	56.8	170.4
34.8	4.58	63.6	190.8

$i = 3.5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
6.9	0.91	35.4	123.9
11.7	1.54	41.0	143.5
19.2	2.53	47.8	167.3
23.2	3.06	52.0	182.0
31.7	4.18	59.1	206.9

 $i = 4 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
5.6	0.74	34.2	136.8
13.0	1.71	43.6	174.4
20.2	2.67	47.5	190.0
25.6	3.37	52.6	210.4
33.6	4.43	58.4	233.6

 $i = 4.5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
7.0	0.92	37.2	167.4
12.8	1.68	41.0	184.5
20.6	2.71	47.0	211.5
26.8	3.53	51.6	232.2
34.0	4.47	57.4	258.3

 $i = 5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
6.9	0.88	35.8	179.0
15.4	2.03	43.8	219.0
24.2	3.19	48.6	243.0
34.6	4.55	55.6	278.0
39.6	5.31	58.6	293.0

 $i = 5.5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
6.0	0.79	35.2	193.6
13.2	1.74	40.4	222.2
20.4	2.69	46.2	254.1
29.2	3.85	52.0	286.0
35.0	4.60	54.4	299.2

 $i = 6 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
7.1	0.94	35.6	213.6
15.1	1.99	41.2	247.2
19.2	2.53	44.0	264.0
28.0	3.68	48.2	289.2
32.6	4.29	52.2	313.2

Als Ayrton'sche Relation für Nickelelektroden wird erhalten:

$$(8) \quad E = 32,60 + 1,91 l + \frac{-5,00 + 17,00 l}{i}$$

#### Versuchsreihe IV.

6. Die Elektroden waren Silberstäbe von 6 mm Durchmesser. Bei höherer Stromstärke wie 6 amp. fing das Silber an zu schmelzen, auch

bei mässigen Längen des Lichtbogens. Die Flamme brannte verhältnismässig röhig.

 $i = 2$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
13.2	1.74	51.6	103.2
17.5	2.30	57.4	114.8
24.7	3.25	66.0	132.0
32.7	4.30	71.0	142.0
34.0	4.48	75.1	150.2

 $i = 2.5$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
8.0	1.05	41.5	103.8
13.3	1.75	47.0	117.5
20.2	2.66	54.2	135.5
29.2	3.85	61.8	154.5
39.0	5.13	69.1	172.8

 $i = 3$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
7.3	0.96	38.8	116.4
12.1	1.60	42.0	126.0
23.9	3.14	52.0	156.0
35.2	4.64	60.2	180.6
42.4	5.58	66.5	199.5

 $i = 3.5$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
7.4	0.97	36.0	126.0
9.5	1.25	38.0	133.0
20.0	2.64	46.2	161.7
26.0	3.42	51.4	179.9
38.9	5.12	59.9	209.7

 $i = 4$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
6.5	0.86	34.4	137.6
13.0	1.99	39.6	158.4
21.7	2.86	44.6	178.4
34.4	4.53	54.4	217.6
37.5	4.94	56.0	224.0

 $i = 4.5$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
6.7	0.88	33.6	151.2
12.1	1.59	36.4	163.8
20.1	2.64	41.7	187.3
24.1	3.17	46.1	207.5
34.0	4.48	51.0	229.5

$i = 5 \text{ amp.}$  $i = 5.5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
5.5	0.72	31.4	157.0
13.2	1.74	36.4	182.0
21.6	2.82	41.7	208.5
24.6	3.24	43.2	216.0
32.5	4.27	49.0	245.0

Bild	$l$	$E$	$W$
6.1	0.80	31.3	172.2
7.4	0.97	31.7	174.4
13.2	1.71	36.4	200.2
23.1	3.04	42.4	237.2
26.0	3.42	44.0	242.0

 $i = 6 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
5.2	0.69	30.0	180.0
9.9	1.39	34.0	204.0
17.0	2.24	37.2	223.2
20.2	2.66	39.4	236.4
25.4	3.34	43.0	258.0

Als Ayrton'sche Relation für Silberelektroden wird berechnet:

$$(9) \quad E = 19.24 + 3.31 l + \frac{42.23 + 8.35 l}{i}$$

**Versuchsreihe V.**

7. Die Elektroden waren Zinkstäbe von 6 mm Durchmesser. Bei höherer Stromstärke als 6 amp. waren Beobachtungen nicht möglich, wegen der starken Oxydbildung. Die Flamme brannte nur eine kurze Weile und war auch dann sehr unruhig.

 $i = 2.5 \text{ amp.}$  $i = 3 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
6.0	0.79	34.6	86.5
9.5	1.25	40.5	101.3
16.9	2.23	47.8	119.5
19.4	2.56	51.7	129.3
22.5	2.97	53.5	133.8

Bild	$l$	$E$	$W$
5.8	0.76	33.7	101.1
8.2	1.08	36.2	108.6
14.5	1.91	43.5	130.5
17.2	2.27	46.3	138.9
24.0	3.16	53.0	159.0

$i = 3.5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
7.5	0.99	35.0	122.5
10.2	1.34	36.7	128.4
16.8	2.21	44.0	154.0
21.6	2.85	48.0	168.0
24.5	3.13	49.5	173.3

 $i = 4 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
5.5	0.72	32.4	129.6
8.8	1.16	34.5	138.0
14.5	1.91	41.5	166.0
18.7	2.46	45.2	180.8
22.6	2.97	47.6	190.4

 $i = 4.5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
7.0	0.92	33.0	148.5
9.3	1.22	34.0	153.0
14.8	1.95	39.8	179.1
18.7	2.46	43.0	193.5
24.0	3.16	46.6	209.7

 $i = 5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
7.5	0.99	32.3	161.5
12.5	1.64	36.5	182.5
16.0	2.10	39.0	195.0
20.0	2.64	42.5	212.5
23.5	2.97	43.5	217.5

 $i = 5.5 \text{ amp.}$  $i = 6 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
8.0	1.05	32.0	176.0
10.3	1.36	33.7	185.4
15.3	2.01	38.0	209.0
19.8	2.61	40.3	221.7
22.7	2.99	43.0	236.5

Bild	$l$	$E$	$W$
6.0	0.79	30.1	180.6
10.2	1.34	32.7	196.2
14.0	1.84	35.8	214.8
19.6	2.58	39.7	238.2
25.0	3.30	43.0	258.0

Als Ayrton'sche Relation für Zinkelektroden erhält man:

$$(10) \quad E = 24,69 + 2,68 l + \frac{9,25 + 15,89 l}{i}.$$

### Versuchsreihe VI.

8. Die Elektroden waren in dieser Versuchsreihe Kupferstäbe von 5 mm Durchmesser. Leider konnten keine Kupferstäbe von 6 mm Durchmesser wie bei den früheren Elektroden erhalten werden.

$i = 2 \text{ amp.}$  $i = 3 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
6.3	0.83	50.2	100.4
10.8	1.42	57.0	114.0
15.0	1.98	64.6	129.2
19.1	2.52	71.6	143.2
21.8	2.87	73.4	146.8

Bild	$l$	$E$	$W$
5.0	0.66	41.4	124.2
6.3	0.83	43.8	131.4
14.6	1.92	53.8	161.4
21.8	2.87	57.9	179.1
27.9	3.67	66.0	198.0

 $i = 4 \text{ amp.}$  $i = 5 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
5.6	0.74	40.7	162.8
10.2	1.34	45.0	180.0
14.5	1.91	48.8	195.2
21.8	2.87	56.0	224.0
29.4	3.87	62.4	249.6

Bild	$l$	$E$	$W$
4.0	0.53	37.5	187.5
9.9	1.30	41.7	208.5
18.5	2.44	47.1	235.5
28.3	3.73	55.4	277.0
38.5	5.07	63.7	318.5

 $i = 6 \text{ amp.}$  $i = 7 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
5.3	0.70	36.0	216.0
11.4	1.56	39.6	237.6
17.8	2.34	44.2	265.2
27.7	3.65	51.5	309.0
38.0	5.00	58.6	351.6

Bild	$l$	$E$	$W$
4.8	0.63	33.9	237.3
9.8	1.29	37.6	263.2
18.6	2.44	43.5	304.5
28.8	3.79	49.8	348.6
42.6	5.60	59.1	413.7

 $i = 8 \text{ amp.}$  $i = 9 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
4.3	0.57	33.6	268.8
9.9	1.20	36.4	291.2
18.0	2.37	41.5	332.0
30.4	4.00	49.4	395.1
43.4	5.71	56.6	452.8

Bild	$l$	$E$	$W$
4.5	0.59	31.9	287.1
10.4	1.37	35.5	319.5
12.0	2.58	36.8	331.2
20.0	2.64	41.0	369.0
33.4	4.39	48.4	435.6

Die entsprechende Ayrton'sche Relation für Kupferelektroden ist

$$(11) \quad E = 26,61 + 2,22 l + \frac{32,49 + 18,65 l}{i}.$$

### Versuchsreihe VII.

9. Der positive Pol war ein *Messingstab* von 8 mm, der negative Pol ein *Messingsstab* von 6 mm Durchmesser. Das Gewichtsverhältnis zwischen Kupfer und Zink war nicht näher bekannt.

$i = 2$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
7.7	1.01	42.7	85.4
12.2	1.61	49.6	99.2
15.6	2.05	53.4	106.8
21.5	2.83	64.0	128.0
29.9	3.93	71.3	142.6

$i = 3$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
5.7	0.75	36.7	110.1
12.1	1.59	44.2	132.6
20.3	2.67	52.4	157.2
26.8	3.52	59.2	177.6
30.9	4.07	64.0	192.0

$i = 4$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
6.2	0.82	34.2	136.8
9.6	1.26	38.8	155.2
13.8	1.82	42.0	168.0
26.2	3.32	51.2	204.8
29.4	3.87	54.2	216.8

$i = 5$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
8.9	1.17	35.2	176.0
12.6	1.65	40.0	200.0
19.0	2.50	44.7	223.5
25.2	3.32	48.8	244.0
32.8	4.31	53.0	265.0

$i = 6$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
6.5	0.86	34.1	204.6
12.3	1.62	38.0	228.0
17.8	2.34	41.2	247.2
25.3	3.33	47.9	287.4
32.4	4.26	52.8	316.8

$i = 7$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
11.3	1.48	35.7	249.9
14.5	1.91	38.8	271.6
20.4	2.69	42.8	299.6
28.8	3.78	46.6	326.2
42.4	5.57	56.4	394.8

$i = 8 \text{ amp.}$  $i = 9 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
12.4	1.63	36.8	294.4
20.8	2.74	42.5	340.0
24.6	3.23	44.5	356.0
32.5	4.27	48.5	388.0
35.4	4.65	51.6	412.8

Bild	$l$	$E$	$W$
7.1	0.93	33.8	304.2
10.3	1.35	35.1	315.9
18.9	2.48	39.9	359.1
25.1	3.23	44.2	399.8
32.0	4.20	48.5	436.5

 $i = 10 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
5.8	0.76	33.1	331.0
12.1	1.59	36.8	368.0
15.4	2.03	38.9	389.0
18.8	2.47	39.8	398.0
27.4	3.61	45.5	455.0

Als Ayrton'sche Relation für diese Messingelektroden ergab sich:

$$(12) \quad E = 28.67 + 2.85 l + \frac{6.01 + 14.56 l}{i}.$$

**Versuchsreihe VIII.**

10. Die Elektroden waren auch in dieser Reihe aus *Messing*, mit gleichem Durchmesser 7 mm. Das Metall bestand aus 75% Kupfer und 25% Zink.

 $i = 2 \text{ amp.}$  $i = 3 \text{ amp.}$ 

Bild	$l$	$E$	$W$
9.3	1.22	49.8	99.6
12.9	1.70	55.0	110.0
16.3	2.14	58.2	116.4
23.3	3.07	65.6	131.2
25.4	3.34	68.9	137.8

Bild	$l$	$E$	$W$
5.6	0.74	39.4	118.8
12.5	1.64	46.6	139.8
20.6	2.71	54.4	163.2
24.4	3.21	57.6	172.8
33.0	4.34	63.6	190.8

$i = 4$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
6.6	0.87	39.0	156.0
13.6	1.99	44.6	178.4
21.0	2.77	51.3	205.2
29.0	3.82	56.1	224.4
34.0	4.47	61.0	244.0

 $i = 5$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
5.0	0.66	35.1	175.5
15.2	2.00	42.9	214.5
22.2	2.93	46.4	232.0
27.7	3.65	52.2	261.0
37.2	4.90	57.6	288.0

 $i = 6$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
9.5	1.25	36.6	219.6
16.2	2.14	42.1	252.6
26.6	3.50	48.2	289.2
31.3	4.12	51.2	307.2
37.8	4.97	54.8	328.8

 $i = 7$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
10.0	1.32	36.0	252.0
14.8	1.95	39.0	273.0
22.8	3.00	45.2	316.4
35.0	4.60	52.8	369.6
38.8	5.11	54.6	382.2

 $i = 8$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
10.0	1.32	35.9	287.2
12.3	1.62	36.8	294.4
22.0	2.90	43.4	347.2
29.6	3.90	48.0	384.0
37.0	4.87	53.0	424.0

 $i = 9$  amp.

Bild	$l$	$E$	$W$
12.2	1.61	36.8	331.2
18.0	2.36	40.5	364.5
22.2	2.93	43.5	391.5
34.0	4.47	51.0	459.0
43.1	5.67	56.2	505.8

Als Ayrton'sche Relation für diese Messingelektroden wurde hieraus berechnet:

$$(13) \quad E = 25,82 + 3,68 l + \frac{29,26 + 9,04 l}{i}.$$

Der Mangel an Übereinstimmung zwischen den beiden für Messingelektroden geltenden Gleichungen (12) und (13) ist bemerkenswert, besonders der grosse Unterschied der Werte der Konstante  $c$ . Man

könnte eine Abhängigkeit der Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  von dem Gehalt an Kupfer, bez. Zink bei Messingelektroden vermuten, die sich dann auch zu den reinen Metallen Kupfer und Zink erstrecken müsste. Die Versuchsreihe VIII mit bekannter Zusammensetzung des Messings war gerade zu diesem Zwecke ausgeführt. Ein Vergleich mit den Werten in den Reihen V und VI ergibt nun

M e t a l l	$a$	$b$	$c$	$d$
Cu . . . . .	26.61	2.22	32.49	18.65
75% Cu, 25% Zn . . . .	25.82	3.68	29.26	9.04
Zn . . . . .	24.69	2.68	9.25	15.89

Die Werte von  $a$  und  $c$  liegen für Messing zwischen den entsprechenden Werten für Kupfer und Zink, dagegen nicht die Werte von  $b$  und  $d$ . Wir sind also noch weit entfernt von einer allgemeinen Regel für die Koeffizienten der AYRTON'schen Relation. Sehr zu empfehlen wäre eine Untersuchung mit ganz gleichen Elektroden von verschiedenen Metallen sowie eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Grösse des Lichtbogens von der Form und Grösse der Elektroden.

11. Das Koeffizientenmaterial gemäss unteren Untersuchungen sei noch hier zusammengestellt.

E l e k t r o d e n	$a$	$b$	$c$	$d$
Kohle . . . . .	45.75	3.33	35.70	19.31
Eisen . . . . .	23.38	2.35	38.48	14.98
Nickel . . . . .	32.60	1.91	- 5.00	17.00
Silber . . . . .	19.24	3.31	42.23	8.35
Zink . . . . .	24.69	2.68	9.25	15.89
Kupfer . . . . .	26.61	2.22	32.49	18.65
Messing . . . . .	28.67	2.85	6.01	14.56
Messing (75% Cu) . . . .	25.82	3.68	29.26	9.04

Vergleicht man es mit dem früheren Material, treten bedeutende Unterschiede hervor, was möglicherweise damit zusammenhängt, dass die Elektroden bei unseren Untersuchungen einen ziemlich kleinen  
*Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. I. 22.*

Querschnitt hatten. Die AYRTON'sche Relation wird zwar hier, wie in früheren Fällen gut bestätigt, aber das Herausfinden der Gesetze für deren Koeffizienten wird sehr umfassende Untersuchungen erfordern.

---

Die obige Arbeit wurde im Frühjahr 1920 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

---

---

# Über die Widerstandsänderungen von Wismut und Nickel im magnetischen Felde

von

BRUNO QVIST.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors. N:o 53).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Bekanntlich hat das magnetische Feld einen Einfluss auf den elektrischen Widerstand einiger Metalle, insbesondere Eisen, Nickel und Wismut. Das letzte Metall ändert am meisten seinen Widerstand, wenigstens bei stärkeren magnetischen Feldern; man hat sogar hierauf eine bequeme Methode begründet, die Stärke eines Magnetfeldes durch die Widerstandsänderung einer in dasselbe gebrachten Wismutspirale zu messen. Der Widerstand des Wismuts nimmt im magnetischen Felde zu, während der Widerstand z. B. eines Nickeldrahtes auch abnehmen kann, und zwar wenn der Draht senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien ist, während er bei Lage parallel den Kraftlinien zunimmt. Ausser von der Stärke des Magnetfeldes und der Orientierung des Fe-, Ni- oder Bi-Drahtes in demselben hängt seine Widerstandsänderung durch die Magnetisierung noch von der Temperatur ab. Näheres über die Einwirkung des magnetischen Feldes auf die elektrische Leitfähigkeit siehe man bei CHWOLSON, Lehrbuch der Physik, IV, 2, 1 p. 79, Braunschweig 1913 nach, wo auch die betreffende Literatur angeführt ist.

Die Berechtigung dieser Veröffentlichung liegt in dem Umstände, dass bei den angewandten relativ schwachen Magnetfeldern eine stär-

kere Widerstandsänderung sich beim Nickel wie beim Wismut ergab, entgegen dem was man vermuten würde und was in stärkeren Magnetfeldern der Fall ist.

2. Das magnetische Feld wurde innerhalb einer grossen Spule, von 1 Meter Länge, erzeugt, deren Wickelung von 10 Schichten in zwei gleiche Teile von je 5 Schichten unterteilt war. Die Stärke des Magnetfeldes in der Spule bei gegebener Stromstärke wurde durch den Induktionstrom in einer kleinen Spirale beim Öffnen und Schliessen des Spulenstromes gemessen. Ist  $a$  der Ausschlag des mit der Spirale verbundenen Galvanometers, hat man in gauss

$$(1) \quad M = Aa,$$

wo

$$(2) \quad A = \frac{10^8 w}{T} C \frac{\tau}{\pi} z \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}$$

und  $w$  der Widerstand der Galvanometerleitung, in ohm,  
 $F$  die Fläche der Spirale, in  $\text{cm}^2$ ,  
 $C$  die Konstante in der Galvanometergl.  $i = Ca$ , in amp/Scalenteil.,  
 $\tau$  die Schwingungszeit des ungedämpften Galvanometers, in Sek.,  
 $z$  das Dämpfungsverhältnis beim Widerstande  $w$ ,  
 $\lambda = \log \text{nat } z$

sind. Es wurde gefunden

$$w = 10475 \text{ ohm},$$

$F = 948,4 \text{ cm}^2$  (als Mittel aus dem Werte 945,81 bei direkter Messung und 951,07 auf galvanischem Wege),

$$C = 4,735 \times 10^{-8} \frac{\text{amp}}{\text{cm}},$$

$$\tau = 7,994 \text{ Sek.}$$

$$z = 4,557$$

und mit diesen Werten

$$(3) \quad M = 228,65 a \text{ gauss.}$$

Durch umfassende Messungen wurde dann die Beziehung zwischen der Stromstärke in der Spule und der Stärke des Magnetfeldes innerhalb der Spule sowie die Homogenität dieses Feldes untersucht, wobei immer Mittel aus beiderseitigen Galvanometerausschlägen benutzt wurden. So z. B. gab eine von den Bestimmungen für die Mitte der Spule

Galv. ausschlag, cm., . . .	0.485	0.62	0.84	1.30	1.81	2.77
Stromstärke, amp., . . .	3.0	3.9	5.2	8.1	11.25	17.4
Feldstärke, gauss, . . .	111	142	192	297	414	633

Es ist die Feldstärke sehr genau proportional der Stromstärke, der grösste Fehler in der Bestimmung derselben kann etwa 4,6 gauss betragen. Mit der Stromstärke  $i$  als Abszisse und der Feldstärke  $M$  als Ordinate wurden die sechs Punkte der obigen Tabelle graphisch abgetragen und die anderen Werte der Messungen von  $M$  durch Angabe der Differenz  $\Delta M$  hiermit verglichen. Dieselben dürfen dann höchstens 9,2 gauss betragen, wenn das Magnetfeld sich nicht geändert hat. Sie sind enthalten in folgender Tabelle, wobei die Zahl oben den Abstand der Induktionsspirale von dem einen Ende der Spule angibt (in der Mitte also 50 cm) und die letzte Kolumne sich auf verdoppelte Werte der Feldstärke bei Verwendung nur der einen halben Wicklung bezieht. Die Spirale war teils achsensymmetrisch, teils unten auf dem inneren Boden der Spule ruhend innerhalb der Spule angebracht. Die sechs Stromstärken, eine für jede Horizontalreihe, sind möglichst genau dieselben wie oben.

 $\Delta M.$ 

10	20	30	40	50	60	70	80	90	50
- 6	- 1	0	+ 3	0	0	+ 1	- 1	- 8	- 4
- 12	- 3	0	+ 1	0	- 2	- 2	- 4	- 13	- 6
- 14	- 2	+ 1	+ 3	0	+ 2	0	0	- 16	+ 3
- 19	+ 1	0	+ 6	0	- 2	- 2	- 7	- 22	- 3
- 32	- 12	- 3	- 2	0	- 8	- 8	- 15	- 41	+ 4
- 44	- 8	+ 5	- 1	0	- 7	- 11	- 14	- 58	

Die Werte zeigen, dass *das Magnetfeld innerhalb der Spule sehr homogen innerhalb 20 cm nach beiden Seiten von der Mitte ist*. Die halbe Spulenwickelung gibt ein halb so starkes Feld wie die ganze.

Grössere Stromstärken als etwa 18 amp. waren nicht mehr zulässig, das stärkste Magnetfeld betrug somit etwas mehr wie 600 gauss.

3. Die Widerstände der Wismut- und Nickeldrähte wurden in gewöhnlicher Weise in der WHEATSTONE'schen Brücke gemessen.

Der vorhandene Wismutdraht, von etwa 1 m Länge und 0,2 mm Durchmesser, wurde um einen runden Holzstab von 2 cm Durchmesser gewickelt und mit Hülfe zweier Holzklötzte, die genau in die Höhlung der Spule passten, so in diese hineingestellt, dass seine Achse mit der Spulenachse zusammenfiel und er die Magnetkraftlinien senkrecht schnitt. Es gab aber auch eine Einrichtung um höhere Temperaturen des Wismutdrähtes zu erzielen. Er war mit einer zylinderförmigen Dose aus Pappe umgeben und ein dünner stromführender Metalldraht um diese gewickelt. In der Dose befand sich die Kugel eines Thermometers. Durch Regelung des Erwärmungsstromes konnte die Temperatur innerhalb der Dose bis auf weniger als 0,2° konstant gehalten werden. Die höchsten Temperaturen betrugen 50° C. Man konnte noch die Temperatur 0° zustandebringen, in dem man die Pappdose mit einem Metallzylinder mit doppelten Wänden ersetzte, zwischen welchen sich Eis befand.

4. Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Messungen des Widerstandes des Wismutdrähtes. Es bezeichnet  $W_0$  den Widerstand ohne Magnetfeld und die Zunahme ist schon in Prozent dieses Widerstandes umgerechnet. Die Versuche bei den Temperaturen 19°,8 und 21°,5 beziehen sich auf einen etwas längeren Wismutdraht wie die übrigen Versuche.

#### *Widerstand eines Wismutdrähtes.*

0°		19°,8		20°,5		21°,5	
$W_0 = 35,52 \Omega$		$W_0 = 38,61 \Omega$		$W_0 = 37,98 \Omega$		$W_0 = 39,77 \Omega$	
Mgauss	$\Delta W \%$						
111	0.000	111	0.026	111	0.000	111	0.050
146	0.028	142	0.078	146	0.026	138	0.101
187	0.055	192	0.129	188	0.053	184	0.226
293	0.110	293	0.259	293	0.105	293	0.302
405	0.248	405	0.362	405	0.237	405	0.402
601	0.607	615	0.647	601	0.474	601	0.628

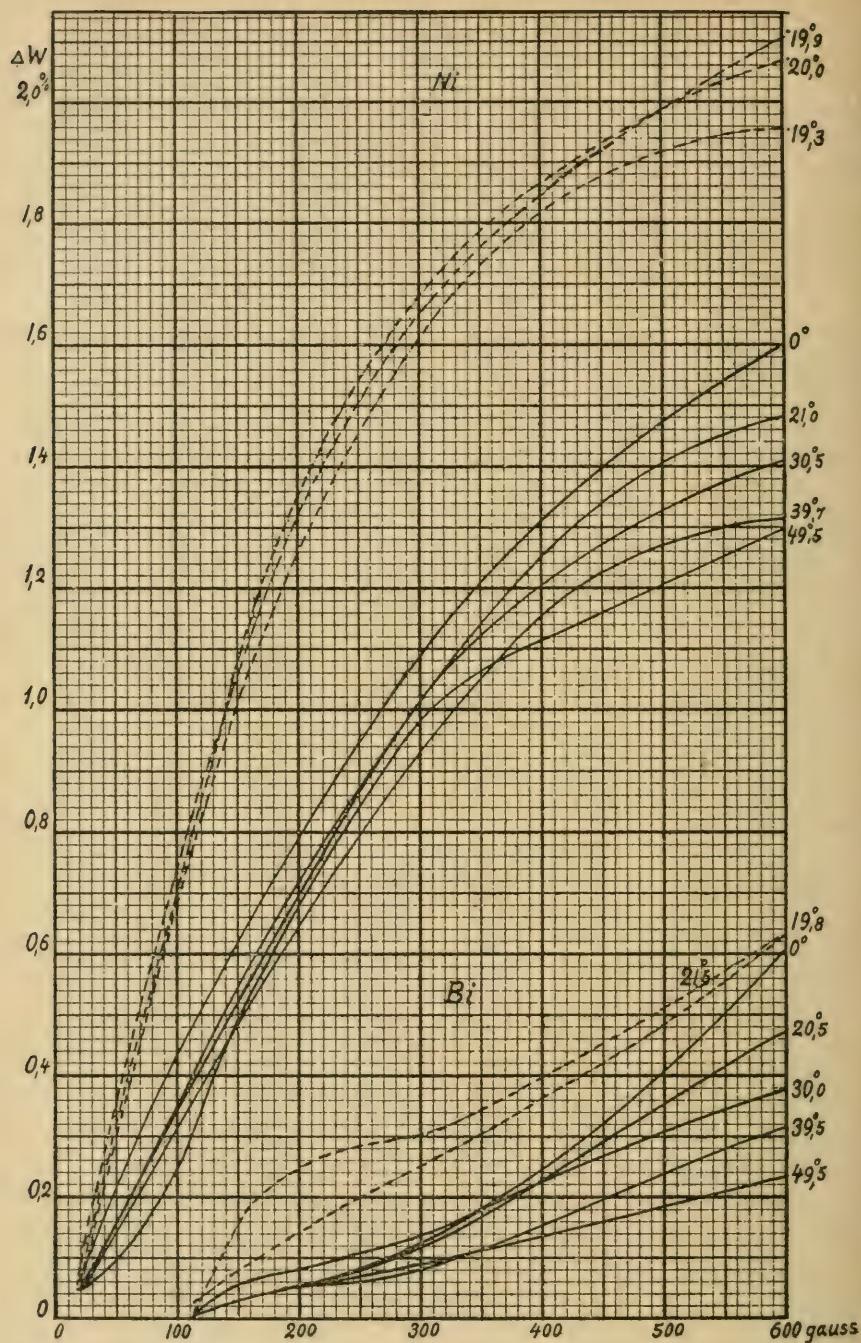
30°.0		39°.5		49°.5	
$W_0 = 39.49 \Omega$		$W_0 = 40.99 \Omega$		$W_0 = 42.56 \Omega$	
M gauss	$\Delta W \%$	M gauss	$\Delta W \%$	M gauss	$\Delta W \%$
111	0.025	111	0.000	111	0.000
142	0.051	142	0.024	142	0.024
184	0.076	188	0.049	188	0.047
293	0.127	293	0.073	293	0.094
400	0.228	400	0.171	405	0.141
591	0.380	601	0.317	598	0.235

Die Werte für die Temperaturen 20°,5 einerseits, 19°,8 und 21°,5 andererseits, von welchen die beiden letzten sich auf einen etwas längeren Draht als der erste beziehen, zeigen dass die Widerstandsänderung in dem Magnetfelde bei dem längeren Draht grösser gewesen ist, somit überhaupt nicht proportional dem Widerstande selbst wäre. Dies ist sehr merkwürdig und mag vielleicht nur bei schwachen Magnetfeldern der Fall sei, jedoch wurde ganz derselbe Umstand beim Nickeldraht beobachtet. — Die grösste Widerstandsänderung ist 0,65 % für die Feldstärke 615 gauss. Bei höheren Temperaturen ist die Zunahme des Widerstandes eines Wismutdrahts mit wachsender Magnetfeldstärke wesentlich kleiner.

Die Widerstandsänderungen sind in der beigefügten Figur graphisch dargestellt, mit der Magnetfeldstärke als Abszisse, der prozentuellen Widerstandszunahme als Ordinate.

Als der Versuch gemacht wurde, den Wismutdraht so umzuwickeln, dass er parallel den Magnetkraftlinien in die Spule eingeführt werden könnte, zersprang er trotz grösster Vorsicht in mehrere Stücke und ein anderer Faden war nicht zu kriegen.

5. Ein Nickelfaden von etwa 10 m Länge und 0,2 mm Durchmesser wurde quer um eine dünne Holzscheibe gewickelt und konnte dann senkrecht zu dem Magnetfelde in die Spule eingesetzt werden. Es ergab sich keine merkbare Änderung des Widerstandes, auch nicht mit dem stärksten Magnetfelde. (In der Tat beobachtete BEATTIE in diesem Falle erst bei 1000 gauss eine Veränderung, und zwar eine Verminderung. Der Nickeldraht wurde nachher in der Längsrichtung um die Holzscheibe, deren Länge 40 cm und Breite 3 cm war, gewickelt und konnte jetzt parallel den Kraftlinien in das Magnetfeld einge-



stellt werden. Es zeigte sich eine bedeutende Zunahme des Widerstandes, die in derselben Weise wie bei Wismut gemessen wurde. Die Zahlen der folgenden Tabelle bei den Temperaturen  $19^{\circ}3$ ;  $19^{\circ}9$  und  $20^{\circ}0$  beziehen sich auf einen bedeutend längeren Draht wie die übrigen.

### *Widerstand eines Nickeldrahtes.*

0°		19°3		19°9		20°0	
$W_0 = 16.70 \Omega$		$W_0 = 30.15 \Omega$		$W_0 = 30.27 \Omega$		$W_0 = 30.45 \Omega$	
M gauss	$\Delta W\%$						
18	0.060	111	0.763	111	0.826	111	0.755
37	0.180	128	0.862	128	0.892	128	0.920
70	0.299	142	0.962	142	0.991	146	1.051
114	0.479	164	1.061	164	1.156	164	1.182
146	0.599	192	1.227	192	1.289	192	1.314
192	0.778	231	1.360	231	1.454	231	1.478
293	1.078	293	1.592	293	1.586	293	1.642
405	1.317	405	1.824	405	1.850	405	1.872
612	1.617	615	1.957	612	2.115	608	2.069

21°0		30°5		39°7		49°5	
$W_0 = 18.29 \Omega$		$W_0 = 19.05 \Omega$		$W_0 = 19.80 \Omega$		$W_0 = 20.63 \Omega$	
M gauss	$\Delta W\%$						
18	0.055	18	0.052	18	0.051	18	0.048
37	0.109	37	0.105	37	0.101	37	0.097
70	0.219	70	0.210	70	0.202	70	0.145
114	0.383	114	0.420	111	0.354	114	0.291
146	0.492	146	0.525	146	0.455	146	0.485
192	0.656	192	0.682	192	0.657	192	0.630
293	0.984	293	0.997	293	0.909	293	0.969
405	1.253	405	1.207	405	1.162	405	1.115
612	1.476	612	1.417	601	1.313	601	1.309

Die Resultate sind in der Fig. 1 in derselben Weise wie beim Wismutdraht veranschaulicht. Die Widerstandsänderungen des längeren Drahtes sind grösser, auch prozentuell, wie diejenigen des kürzeren

Drahtes. Die grösste Zunahme ist jetzt mehr als 2 Prozent. Mit wachsender Temperatur wird die Zunahme etwas schwächer, aber nicht dermaassen, wie beim Wismut.

6. Vergleicht man jetzt mit einander das Verhalten des Wismut- und des Nickeldrahtes in den angewandten relativ schwachen Magnetfeldern, so ist es wie bemerkt sehr auffallend, dass die Änderungen beim Nickel grösser sind. Jedoch ist ersichtlich, dass die Veränderung beim Nickel für die schwächeren Felder recht schnell ist und nachher langsamer wird, während beim Wismut lieber das umgekehrte gilt.

Bei stärkeren Magnetfeldern werden die Wismutkurven deshalb die Nickelkurven schneiden, und das gewöhnliche Verhalten sich ergeben. Meistens sind die Widerstandsänderungen früher bei grösseren Magnetfeldstärken wie hier untersucht worden.

---

---

Die obige Arbeit wurde im Herbst 1913 und Frühjahr 1914 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

# Über die Einwirkung von Rotationen, Stößen und Schlägen auf das Moment eines Magneten

von

BERTEL HEDSTRÖM.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 54).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. *Einleitung.* Umfassende Untersuchungen über die Einwirkung von Stößen auf das Moment eines Magneten sind ausgeführt von BERSON<sup>1)</sup>, BROWN<sup>2)</sup> und KRÜSE.<sup>3)</sup>

BERSON stellte die Magnete in horizontaler Lage senkrecht gegen den magnetischen Meridian und liess ein mit einer Schnur aufgehängtes 2,4 kg schweres Gewicht gegen das eine Ende des Magneten fallen. Das Moment wurde nach der Ablenkungsmethode gemessen. Bezeichnet  $n$  die Anzahl der Stöße, so ergab sich für das Moment  $m$  die Gleichung

$$(1) \quad m = a + \frac{b}{n + c},$$

gemäss welcher es sich einem Grenzwerte  $a$  nähert. Die Verminderung des Momentes wächst mit dem Anfangsmoment, mit der Stärke der Stöße und mit vergrösserter Weichheit des Stahles.

BERSON untersuchte auch die Einwirkung der Stöße auf das Mo-

<sup>1)</sup> C. R. 106, 1888.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 1887.

<sup>3)</sup> Wien. Ber. 109, 1900.

ment eines Magneten, der sich in einem homogenen Felde befindet. In Bezug auf Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

BROWN untersuchte Magnete von drei verschiedenen Stahlsorten, die er durch ein 1,5 m langes, vertikales Glasrohr fallen liess. Die Verminde rungen des Momentes zeigten sich als ziemlich individuell, auch bei Magneten aus demselben Stahl. Am grössten war sie nach dem ersten Falle. Die glasharten Stähle wurden in einem Oelbad erwärmt und kühlten sich nachher langsam ab, so dass die Härte derselben sich verminderte. Es zeigte sich, dass die Fähigkeit zur Verminderung des Momentes durch den Fall dabei zugenommen hatte.

Ähnliche Untersuchungen hat KRÜSE angestellt. Er liess die Magnete durch Messingröhre von 1 m und 1,94 m Länge sowie frei aus 9,6 m Höhe fallen. Die grösste Veränderung des Momentes bei verschiedenen successiven Fallversuchen wurde nach dem ersten Stoss beobachtet. Der Verlust verminderte sich dann und das Moment näherte sich einem Grenzwert.

Die Versuche von BERSON und KRÜSE zeigten noch, dass wenn man die Stärke der Stösse vergrössert, das Moment des Magneten einem neuen Grenzwerte zustrebt.

2. *Gang der Arbeit.* In meiner Arbeit wurde die Veränderung des Momentes von Stahlmagneten untersucht, die mit grosser Geschwindigkeit um eine vertikale Achse sich drehten, welche durch die Mitte des Magneten senkrecht gegen seine Längenrichtung ging. Weiter wurden Fallversuche unternommen, sowie Versuche, bei welchen die Magnete mit einer Keule geklopft wurden, teils in vertikaler Lage gegen das Ende, teils in horizontaler Lage gegen die Seite. Bei allen diesen Versuchen wurden zuerst glasharte Magnete von verschieden starker Magnetisierung benutzt, und die Versuche dann, ausgenommen jedoch die Rotationsversuche, erneuert mit starker Magnetisierung, nachdem die Magnete ausgeglüht und blau angeläufen waren.

3. *Die Magnete.* Bei den Experimenten wurden acht verschiedene Magnete benutzt, für welche die folgende Tabelle die Einzelheiten angibt.

Stahlsorte	Bezeichn.	Länge	Breite	Gewicht
Schwedischer Werkzeugstahl . . .	A 1	15.0 cm.	10.1 cm.	113.5 g
	A 2	15.0 >	9.8 >	109.6 >
	A 3	15.0 >	9.5 >	115.5 >
Englischer Gusstahl . . . . .	B 1	15.0 >	9.5 >	103.0 >
	B 2	15.2 >	8.8 >	101.5 >
Englischer Werkzeugstahl (Stahlbrand) . . . . .	C 1	15.1 >	10.2 >	130.1 >
	C 2	15.0 >	9.4 >	130.5 >
Manganstahl . . . . .	D	15.9 >	10.2 >	133.0 >

4. Die Magnetisierung geschah in einer Spule von 21 cm Länge und einem inneren Radius von 2 cm. Die Drahtwickelungen hatte 6 Schichten über einander von je 87 Drahtkreisen, so dass 4 auf einen cm kamen. Die Berechnung zeigt, dass die magnetische Feldstärke an den Enden der Spule etwa 85 % der Wertes in der Mitte beträgt. Für ganz homogene Magnetisierung wäre eine noch längere Spule erforderlich gewesen. Mit der Stromstärke 18 amp. wurde die Feldstärke etwa 530 gauss; ausnahmsweise wurde bis zu 20 amp. gegangen.

Bei der Magnetisierung wurde die Richtung des Stromes gewechselt, bevor er abgebrochen wurde. Anfangs wurden die Magnete nach jeder Versuchsreihe entmagnetisiert, ehe eine neue Magnetisierung unternommen wurde. Dabei wurde die Stärke des Stromes allmählig auf den Wert Null heruntergebracht, durch Anbringen von Widerständen in die Strombahn, und zugleich die ganze Zeit kommutiert. In der Weise blieb nur ein unbedeutender Rest des Magnetismus zuletzt übrig.

Später wurde das Ummagnetisieren, statt nach dieser beschwerlichen Methode, so ausgeführt, dass man von schwächerer zu stärkerer Magnetisierung fortschritt, so dass eine vorhergehende Entmagnetisierung nicht erforderlich war. Bei den letzten Versuchen nach schwächerem Härten wurde dasselbe Magnetfeld benutzt, der Stromstärke 18 amp. entsprechend. Das Ummagnetisieren geschah durch Wechseln der Stromrichtung 20 Mal. Der Magnet bekam dann sehr nahe sein früheres Moment zurück.

Nach jeder Magnetisierung wurden die Magnete vier Tage ungeführt in W—E Lage aufbewahrt, vordem das Moment bestimmt und Versuche mit ihnen unternommen wurden.

5. Zur Messung des magnetischen Momentes wurde ein Magnetometer mit bifilarer Aufhängung benutzt. Die Länge der Aufhängedrähte war 57,5 cm, ihr Abstand 4 mm und die Länge des Magneten 4 cm. Eine schnelle Dämpfung des Magneten wurde durch eine kleine daran befestigte, in Oel eingesenkte Glimmerscheibe bewirkt. Die Ablesungen geschahen mit Spiegel und Fernrohr. Der Abstand der Skala vom Magnetometer betrug 206 cm.

Senkrecht gegen den magnetischen Meridian waren auf beiden Seiten des Magnetometers Holzschielen angebracht, auf welche der zu untersuchende Magnet gesetzt werden konnte. Nur die eine Schiene wurde benutzt. Der Magnet wurde mittelst einer Messingklemme befestigt, und zwar so, dass der Abstand vom Magnetometer zur Mitte des Magneten 49 cm oder 66 cm (bei grossen Momenten) betrug.

Ist die Ablesung auf der Skala  $n$ , hat man für das Moment genügend genau

$$(2) \quad M = an,$$

wo  $a$  eine Konstante ist, vorausgesetzt, dass die horizontale Komponente des Erdmagnetismus sich nicht ändert. Eine solche Änderung wurde durch die Änderung der Deklination bemerkt und einige Male die Versuche aus dieser Ursache ganz abgebrochen.

Es zeigte sich schon bei den Vorversuchen, dass Beobachtungen mit dem Magnetometer nicht am Tage bewerkstelligt werden konnten, wegen der elektrischen Ströme der Strassenbahn. Die Beobachtungen geschahen deshalb in der Nacht nach  $\frac{1}{2}$  12 Uhr, als der Verkehr auf der Strassenbahn aufgehört hatte.

Da es nur die Veränderungen des Momentes zu bestimmen galt, wurden keine absoluten Messungen ausgeführt. Gemäss (2) wird das relative Moment durch die Ablenkung  $n$  ausgedrückt, welche auf Zehntel mm abgelesen wurde.

Für Beobachtungen in zwei verschiedenen Abständen  $r_1$  und  $r_2$  hat man

$$M_1 : M_2 = r_1^3 : r_2^3.$$

Die Beobachtungen für den längeren Abstand sind auf den kürzeren reduziert. Aus besonderen Versuchen ergab sich der Reduktionsfaktor 2,4. Denselben Wert findet man aus den Abständen  $r_1 = 49$  cm,  $r_2 = 66$  cm.

Für die drei Magnete  $A$  2,  $B$  1,  $C$  1 als glashart sind auch die Magnetisierungskurven bestimmt worden.

6. Bei den *Rotationsversuchen* wurde ein elektrischer Motor mit vertikal gestellter Achse benutzt, welche durch einen etwa 60 cm langen Messingstab verlängert war, in dessen oberem Ende ein kreisförmiges Loch gemacht war, in das der Magnet gesteckt und in horizontaler Lage symmetrisch festgeschraubt wurde. Die Drehgeschwindigkeit wurde durch einen Widerstand reguliert und durch einen automatischen Geschwindigkeitszähler bestimmt. Bei sämmtlichen Versuchen wurde die grösste Geschwindigkeit, 900 Umdrehungen in der Minute benutzt. Die Magnete waren 5, 10, 20 oder 30 Minuten in Rotation.

Das Moment wurde vor und nach der Rotation gemessen. Die Resultate sind in der Tabelle I enthalten und zwar für alle Magnete als glashart, mit Ausnahme von B 2, der ungehärtet war. Die Zahlen sind Mittel aus drei Bestimmungen, die sich ein wenig von einander unterschieden.

Tab. I. *Rotationsversuche.*

Magnet	A 1	A 2	B 1	B 2	C 1	C 1	Rotat. zeit. in Min.
Datum	28. II	2. III	5. III	11. III	19. II	28. II	
Stromstärke amp.	18	3	3	18	20	2	
Ablenkung	517.37	329.75	414.72	163.47	373.07	174.40	
Änderung durch Rotation	- 0.05 - 0.12 -	+ 0.33 - 0.24 -	- 0.72 - 0.48 - 0.24	- 0.17 - 0.07 -	- 0.10 - 0.14 + 0.11	- 0.30 - 0.18 -	5 10 20 30
Totale Änderung	- 0.17	+ 0.09	- 1.44	- 0.24	- 0.13	- 0.43	

Die Veränderungen sind somit sehr klein, die grösste, bei B 1, nur 0,35 % des ganzen Momentes. Weil auch positive Abweichungen vorkommen, ist es wahrscheinlich, dass sie von Beobachtungsfehlern und Änderungen des Erdmagnetismus herrühren. Man berechnet, als der Änderung 0,35 % bei B 1 entsprechend, eine erforderliche Variation der Horizontalkomponente  $H$  von 0,23 %, somit mit  $H = 0,16 \Delta H > 0,00037$ , was nicht ausgeschlossen ist in der Zeit von  $1 \frac{1}{2}$  Stunden, die die Versuche nahmen, um so mehr als die Nullage sich gleichzeitig um 1 mm verschob.

Die Versuche beweisen also nicht sicher, ob eine Verminderung des Momentes durch die Rotation hervorgebracht wird, lassen sie aber wegen der meist negativen Abweichungen wahrscheinlich erscheinen.

7. *Fallversuche.* Die Magnete fielen durch ein vertikales Messingrohr von 80 cm Länge, die wirkliche Fallhöhe war aber nur etwa 66 cm. Die Unterlage war eine harte Holzplatte. Sie hatten dabei ihr Nordende nach oben. Das Moment wurde nach dem ersten, zweiten, fünften, zehnten, zwanzigsten und dreissigsten Fall gemessen. Die Resultate sind zusammengestellt in der Tabelle II, und die Verminderung des Momentes ist in Prozenten des vorhergehenden Momentes angegeben. Die Tabelle enthält noch die totale Verminderung in Prozent des ursprünglichen Wertes, sowie den zuletzt beobachteten Wert.

Zuerst wurde untersucht, wie die durch das Fallen entstandene Verminderung von dem Härtegrade des Magneten abhing, wenn die Stromstärke bei der Magnetisierung konstant gleich 18 amp. gehalten wurde. Man kan annehmen, dass die Magnetisierung dabei nahe ihrem Maximum ist, was auch die Magnetisierungskurven von den glasharten Magneten zeigten. Die Magnete waren zuerst glashart, dann blau angelaufen und zuletzt ausgeglüht. Diese drei Härtegrade werden in der Tabelle mit bez. »hart«, »blau«, »weich« bezeichnet. Der Magnet A 3 konnte nur bei den beiden ersten Härtegraden beobachtet werden, weil er beim Ausglühen zerbrach.

Tab. II. *Fallversuche.*

Magnet	A 3	A 3	A 3	B 2	B 2	B 2	B 2	C 2	C 2	C 2	C 2	Anzahl des Fallens
Härtegrad	hart	blau	blau	hart	blau	blau	weich	hart	blau	blau	weich	
Stromstärke amp.	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	
Datum	12. I V	4. V	17. V	12. IV	4. V	17. V	24. V	21. I V	4. V	17. V	24. V	
Ablenkung	782.2	361.8	366.8	687.4	423.1	429.4	218.7	315.1	312.0	313.9	294.8	
Verminderung in Prozent	0.0	1.2	1.2	0.3	1.0	1.2	4.3	2.3	1.9	2.6	4.6	1
		0.6	0.4		0.3	0.4	1.5	0.6	0.7	0.7	0.8	2
	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.3	1.0	0.3	0.7	0.6	1.0	5
		0.2	0.2		0.2	0.3	0.8	0.4	0.1	0.3	0.5	10
	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.5	0.6	0.3	0.1	0.4	0.3	20
		0.0	0.2		0.0	0.1	0.0		0.3	0.2	0.2	30
Totaler Verlust %	0.2	2.4	2.5	0.6	1.8	2.7	7.9	3.8	3.9	4.7	7.4	
Ablenkung nach dem Fallen	780.5	353.1	357.3	683.0	415.9	417.8	201.3	303.1	300.0	299.1	273.0	

Wie die Tabelle zeigt, bringt das erste Fallen die grösste Veränderung hervor. Das Moment nähert sich an einen Grenzwert. Wenn die Härte abnimmt, wird die Einwirkung des Fallens vergrössert. Je stärker die Magnetisierung ist, um so kleiner ist die Einwirkung des Fallens.

Mit den blau angelaufenen Magneten wurden doppelte Versuche ausgeführt, um die Einwirkung eines zwischen den Versuchen unternommenen Ummagnetisierens zu ermitteln. Es geschah so, dass der Strom von 18 amp. 20 Mal umgekehrt wurde. Wie die Tabelle zeigt, gingen die Momente dabei nahe auf ihre früheren Werte zurück, konnten sogar ein wenig grösser werden. Durch das Ummagnetisieren wird also jede Spur der vorhergehenden Behandlung getilgt.

Vergleicht man die verschiedenen Magnete, sieht man dass das Moment von *C* 2 ziemlich unabhängig von dem Härtegrade ist, während es bei den beiden anderen mit demselben variiert.

8. Mit den Magneten *B* 1 und *C* 1 wurden besondere Versuche angestellt um den Einfluss von ungleich starker Magnetisierung bei demselben Härtegrad zu ermitteln.

(Tab. III).

Tab. III. Fallversuche.

Magnet	<i>B</i> 1	<i>B</i> 1	<i>B</i> 1	<i>C</i> 1	<i>C</i> 1	<i>C</i> 1	Anzahl des Fallens
Härtegrad	blau	blau	blau	blau	blau	blau	
Stromstärke amp.	2	5	18	2	5	18	
Datum	4. V	11. V	17. V	4. V	11. V	17. V	
Ablenkung	136.4	219.8	259.1	180.6	839.0	387.9	
	2.4	2.4	2.9	2.3	2.3	2.6	1
	0.4	0.7	0.8	0.4	0.7	0.6	2
Verminderung in Prozent	0.5	0.8	0.8	0.5	0.4	0.5	5
	0.3	0.4	0.6	0.2	0.3	0.3	10
	0.4	0.3	0.6	0.2	0.2	0.2	20
	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.0	30
Totale Vermind. %	4.3	4.5	5.9	3.9	3.8	4.2	
Ablenkung	130.6	209.8	243.9	173.6	326.0	371.6	

Bei jedem der beiden Magnete nimmt die Verminderung des Moments mit wachsender Stromstärke zu, jedoch ist *C* 1 in dieser Beziehung etwas widerstandskräftiger als *B* 1.

9. Nach den Versuchen am 17. V wurde das Moment auch nach beendigten Fallversuchen beobachtet (Tab. IV), und es zeigte sich dabei, dass es unmittelbar nach den Fallversuchen wächst.

Tab. IV.

Magnet	A 3	B 1	B 2	C 1	C 2
Ablenk. nach abgeschloss. Fallvers.	357.3	243.9	417.8	371.6	299.1
Ablenkung später in der Nacht	359.0	246.0	420.0	372.1	299.1
Ablenkung am folgenden Tage	360.0	247.0	420.0	373.0	300.0

Um diese Sache näher zu verfolgen, wurde eine neue Reihe mit den Magneten *B* 1 und *C* 1 ausgeführt, ohne vorhergehende Ummagnetisierung, nach den Versuchen am 17. III. Tab. V gibt die Resultate.

Tab. V.

Magnet	B 1	C 1	Anzahl des Fallens
Ablenkung	246.3	373.1	
Verminderung	—	0.13	5
in Prozent	0.61	0.00	10
	0.33	0.03	20
	0.00	0.03	40
Totaler Vermind. in Prozent	0.93	0.19	
Ablenkung nach Fallen 40 Mal	244.0	372.4	

Die Änderung des Momentes war somit unbedeutend. Eine Stunde nach diesen Versuchen war das Moment von *B* 1 auf 246,0, von *C* 1 auf 373,0 gewachsen.

10. Nachdem die beiden Magnete ummagnetisiert worden, wurden die Fallversuche mit ihnen nochmals wiederholt (Tab. VI).

Tab. VI.

Magnet	B 1	C 1	Anzahl des Fallens
Härtegrad	blau	blau	
Stromstärke amp.	18	18	
Datum	29. V	29. V	
Ablenkung	257.5	387.2	
	1.8	2.5	1
	1.1	0.5	2
Verminderung in Prozent	0.7	0.3	5
	0.4	0.3	10
	0.2	0.1	20
	0.1	0.1	30
Totale Vermind. %	4.1	3.8	
Ablenkung nach Fallen 30 mal	246.9	372.6	

Sowohl das Anfangsmoment wie das Endmoment waren ungefähr dieselben wie in der Tab. III. Eine Stunde nach diesen Fallversuchen waren die Momente 247,5 und 373,2. Bei einer bestimmten Magnetisierung gibt es somit ein Gleichgewichtsmoment. Werden die Fallversuche fortgesetzt, nachdem es erreicht ist, beobachtet man nur unbedeutende Veränderungen des Momentes und sie verschwinden ganz nach den Versuchen.

11. *Versuche mit Schlägen gegen das Ende des Magneten.* Der Magnet wurde in vertikaler Lage gegen eine Holzscheibe gestützt gestellt, mit dem Nordpol nach oben, und mit einer Holzkeule geklopft. Das Moment wurde nach dem ersten, fünften und zwanzigsten Schlag gemessen; die Verminderung ist in Prozent des vorhergehenden Wertes angegeben. Die Tab. VII zeigt die zuerst untersuchte Einwirkung verschieden starker Magnetisierung, wobei alle Magnete glashart waren, mit Ausnahme von *B 2*, der ungehärtet war.

Weil die beobachtete Verminderung nach dem zwanzigsten Schlag noch recht gross war, wurden vier der Magnete noch 50 Mal geklopft. Die dabei entstandene Änderung war jedoch sehr klein, bei *B 1* und *B 2* (Stromstärke 5 amp.) bez. 0,3 und 0,6 %, bei den anderen noch kleiner. Das Gleichgewichtsmoment wird somit fast erreicht nach 20 Schlägen.

Der Magnet *B 2*, der ungehärtet war, zeigte sich sensibler wie die übrigen. Im Gegensatz zu den Fallversuchen (Tab. III) scheint bei

diesen Versuchen die Änderung des Momentes abzunehmen, wenn die Magnetisierung gestärkt wird.

Tab. VII. *Schlagversuche.*

Magnet	A 1	A 1	A 1	A 2	A 2	A 2	A 2	Anzahl Schläge
Stromstärke amp.	2	5	5	2	2	5	18	
Datum	29. III	17. III	23. III	23. III	29. III	17. III	6. IV	
Ablenkung	132.2	458.4	453.8	107.9	105.3	484.8	791.8	
Verminderung in Prozent	1.7 3.5 0.8	1.9 1.8 1.6	1.2 1.6 1.0	0.2 0.1 0.2	0.1 0.2 0.0	0.2 0.1 0.0	0.0 0.2 0.1	1 5 20
Totale Vermind. %	6.1	5.5	3.8	0.5	0.3	0.3	0.3	
Ablenkung nach 20 Schlägen	124.2	434.4	436.8	107.4	105.0	483.6	789.4	

Tab. VII (Forts.) *Schlagversuche.*

Magnet	B 1	B 1	B 1	C 1	C 1	C 1	B 2	B 2	B 2	Anzahl Schläge
Stromstärke amp.	2	2	5	2	2	5	2	2	5	
Datum	23.III	29.III	17.III	23.III	29.III	17.III	23.III	29.III	17.III	
Ablenkung	326.4	330.2	541.7	181.8	184.2	339.3	82.6	81.2	137.5	
Verminderung in Prozent	1.5 1.5 1.0	2.2 2.2 1.2	2.2 1.7 0.8	1.6 2.2 0.7	2.5 0.7 0.8	0.5 3.7 0.2	4.2 3.7 1.6	4.1 3.7 0.0	2.4 3.0 1.7	1 5 20
Totale Vermind. %	3.9	5.6	4.2	3.9	5.4	1.4	9.2	7.7	6.9	
Ablenkung nach 20 Schlägen	313.7	311.8	519.4	174.6	174.3	334.5	74.5	75.0	128.0	

Bei verschiedenen Magneten ist der Einfluss um so grösser, je kleineres Moment der Magnet hat.

12. Es wurden auch einige Versuche mit verschieden starkem Härteten ausgeführt (Tab. VIII). Der Magnet *B 2* war ungehärtet, die übrigen glashart. Die Magnete *A 3* und *D* zerbrachen und konnten deshalb nicht als ausgeglüht untersucht werden.

Je weniger hart der Magnet ist, um so grössere Einwirkung haben die Schläge auf das Moment, und zwar ist der Einfluss des Härtens hier viel grösser wie bei den Fallversuchen. Die Magnete *B 2* und *C 2*

wurden auch später am Tage, den 29. V., beobachtet. Die Momente hatten dann zu bez. 175,0 und 212,0 zugenommen.

Tab. VIII. Schlagversuche.

Magnet	A 3	A 3	B 2	B 2	B 2	C 2	C 2	C 2	D	D	Anzahl Schläge
Härtegrad	hart	blau	hart	blau	weich	hart	blau	weich	hart	blau	
Stromstärke amp.	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	
Datum	6. IV	28. IV	6. IV	28. IV	29. V	6. IV	28. IV	29. V	6. IV	28. IV	
Ablenkung	739.1	361.9	666.0	425.3	217.4	312.8	312.1	293.0	957.8	400.0	Anzahl Schläge
Verminderung in Prozent	0.2	0.7	0.2	0.7	5.4	0.3	0.9	9.4	0.2	1.5	1
	0.5		0.5	2.4			1.1	2.0		1.0	2
	0.1	1.0	0.0	0.5	5.3	2.2	1.5	7.1	0.1	1.0	4
	1.4		0.7	5.4	1.2	2.0	7.8		0.5	10	
	0.0	0.9	0.1	0.6	1.5	1.1	1.8	4.0	0.1	0.3	20
	0.3		0.1	1.7			0.9	1.3		0.3	30
Totalle Vermind. %	0.3	4.7	0.2	3.0	20.2	5.0	8.0	27.9	0.3	5.5	
Ablenkung	757.2	345.1	664.3	412.6	173.6	297.7	287.3	211.3	954.5	378.0	

13. Versuche mit Schlägen gegen die Seite des Magneten. Der Magnet befand sich bei diesen Versuchen in horizontaler Lage, senkrecht gegen den magnetischen Meridian; dessen Langseite wurde mit einer Holzkeule geklopft. Die Tab. IX zeigt einige Beobachtungsreihen.

Tab. IX. Versuche mit Seitenschlägen.

Magnet	B 1	A 1	C 1	Anzahl Schläge
Härtegrad	hart	weich	hart	
Stromstärke amp.	5	18	18	
Datum	21. IV	2. VI	21. IV	
Ablenkung	505.9	137.4	386.0	
Verminderung in Prozent	1.6	0.1	3.1	1
	0.4	2.4	1.6	2
	2.3	9.1	2.5	5
	1.9	8.1	1.7	10
	1.7	3.3	2.5	20
	0.3	5.0	1.5	30
	0.8	1.6	0.4	40
	1.0	1.9	0.3	50
	0.8	0.2		60
	0.7	0.0		70
	0.4			80
	0.4			90
	0.4			150
	0.6			160
Totalle Vermind. %	13.0	28.0	12.9	
Ablenkung	440.2	99.1	336.2	

Wie zu erwarten, war die Verminderung des Momentes jetzt viel grösser wie in den früheren Versuchen. Die Tabelle zeigt aber, dass die Veränderungen ziemlich ungleich waren, und zwar davon abhängend, dass die Schläge mit der Hand ausgeführt wurden und somit verschieden stark ausfallen mussten. Das Moment nähert sich auch hier an einen Grenzwert; jedoch hat der Magnet *B* 1 es nach 160 Schlägen noch nicht erreicht. Bei *A* 2 und *D* kann das Gleichgewichtsmoment als nach 20 Schlägen erreicht angesehen werden.

14. Das Verhalten der Magnete nach verschiedenen starkem Härteten ist aus der Tab. X ersichtlich.

Tab. X. *Versuche mit Seitenschlägen.*

Magnet	<i>A</i> 2	<i>A</i> 2	<i>B</i> 2	<i>B</i> 2	<i>B</i> 2	<i>C</i> 2	<i>C</i> 2	<i>C</i> 2	Anzahl Schläge
Härtegrad	hart	blau	hart	blau	weich	hart	blau	weich	
Stromstärke amp.	18	18	18	18	18	18	18	18	
Datum	21. IV	11. V	21. IV	11. VI	2. VI	15. IV	11. V	2. VI	
Ablenkung	790.3	366.4	692.4	431.0	217.0	315.1	313.3	292.9	
Verminderung in Prozent	0.2	0.5	0.3	2.8	15.9	0.3	4.2	10.6	1
		0.5		1.1	10.1	1.8	1.6	7.3	2
	0.1	1.9	0.4	2.1	13.2	1.6	1.7	13.1	5
	0.2	1.1	0.3	0.6	4.6	3.2	5.0	8.0	10
	0.6	0.7	0.0	2.0	8.0	1.8	1.1	5.3	20
	0.1	0.6		0.4	4.4	2.4	1.8	2.8	30
					2.8	1.4	1.0	1.2	40
					1.4	0.5	2.7	1.4	50
					1.0		0.5	3.1	60
					0.1		0.3	1.1	70
					0.3		1.3	0.2	80
Total. Vermind. %	1.1	5.4	1.1	8.7	47.9	12.1	19.5	43.1	
Ablenkung	781.4	346.7	684.7	393.8	113.1	303.1	252.2	166.6	

Wenn die Magnete ausgeglüht sind, verlieren sie fast die Hälfte ihres Momentes durch die Schläge. Die »blauen« und »weichen« Magnete wurden auch später in der Nacht beobachtet und waren die Momente dann etwas gewachsen. Durch 20 frische Schläge nahmen sie wieder ab, um dann wieder zu wachsen, als die Magnete ungerührt lagen. In dieser Beziehung verhalten sich somit die Magnete in derselben Weise wie bei den übrigen Versuchen. Vergleicht man wieder alle Beobachtungen, sieht man dass die totale Verminderung einen um so grösseren Teil des Momentes herausmacht, um je kleiner das Moment ursprünglich ist.

15. *Zusammenfassung der Resultate.* 1. Eine Einwirkung der Rotation auf das magnetische Moment konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Eine unbedeutende Verminderung stellte sich jedoch als wahrscheinlich heraus.

2. Erteilt man einem Magneten Schläge gegen das Ende oder gegen die Langseite oder lässt man ihn durch ein vertikales Rohr gegen eine harte Unterlage fallen, so vermindert sich das Moment. Die Einwirkung des ersten Schläges oder Falles ist am grössten, danach nimmt die Veränderung so ab, dass das Moment sich an einen gewissen Gleichgewichtswert annähert. Dieser kann durch frische Schläge oder erneutes Fallen unterschritten werden; wird der Magnet aber ungerührt gelassen, nimmt das Moment seinen Gleichgewichtswert zurück.

3. Wenn der Magnet nach einer Versuchsreihe mit derselben Stromstärke wie vorher ummagnetisiert wird und die Versuche wiederholt werden, so erhält man dasselbe Gleichgewichtsmoment wie früher.

4. Die grösste Verminderung des Momentes wird durch Schläge gegen die Langseite verursacht, die kleinste bei den Fallversuchen.

5. Je stärker gehärtet der Magnet ist, um so kleiner sind die Einflüsse von Schlägen und vom Fallen.

6. Je grösser das Moment ist, desto kleinere Einwirkung üben Schläge und Fallen aus.

---

Die Arbeit wurde im Frühjahr 1913 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

---

---



# Untersuchung des Kohärerwiderstandes als abhängig von der Entfernung des Oszillators

von

J. H. LINDSTRÖM und ROLF NEVANLINNA

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 55).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 21. April 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Der Kohärer, der eine grosse Rolle in der drahtlosen Telegraphie gespielt hat, ist bekanntlich von BRANLY<sup>1)</sup> im Jahre 1890 erfunden. Das Kohärerphänomen besteht in der Verminderung des elektrischen Widerstandes einer zwischen zwei Polplatten in einer Glasmöhre befindlichen Menge Metallpulver durch Einwirkung von elektrischen Wellen, des elektrischen Funkens oder des galvanischen Stromes, allgemein gesagt durch eine elektrische Störung. Durch Klopfen der Röhre wird der ursprüngliche Widerstand wieder hergestellt. Die Widerstandsänderungen sind bekanntlich sehr gross, aber unter gewissen Umständen kann auch eine Vergrösserung des Widerstandes eintreten; man spricht dann vom Antikohärerphänomen. BRANLY hatte von früheren Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Metallpulvern und elektrische Beeinflussungen derselben keine Kenntnis. Es mögen hier MUNK AF ROSENSCHÖLD<sup>2)</sup> und CALZECCHI-ONESTI<sup>3)</sup> erwähnt werden. In Bezug

<sup>1)</sup> Comptes rendus 111, 785, 1890; Rapports présentés au congrès international de Physique II. 325. Paris 1900.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 43, 193, 1838.

<sup>3)</sup> Nuov. Cim. [3] 16, 61, 1884; 17, 38, 1885.

auf die Geschichte des Kohärers möge besonders auf das Buch von RIGHI und DESSAU »Telegraphie ohne Draht« verwiesen werden. Literaturangaben bis zu dem Jahre 1901 findet man bei G. SCHLABACH<sup>1)</sup>.

Über eine Theorie des Kohärerphänomens hat man sich noch nicht geeinigt. Auch in dieser Beziehung soll hier nur auf das Buch von RIGHI u. DESSAU verwiesen werden.

2. Ein Umstand, betreffend welchen wir keine direkten Angaben in der Literatur gefunden, war die Abhängigkeit des in einem Kohärer durch die elektrischen Wellen eines Oszillators hervorgebrachten kleinsten Widerstandes von der Entfernung zwischen Kohärer und Oszillator. Unsere Untersuchung betraf gerade diese Sache und zwar stellten wir Versuche an sowohl in einem langen Korridor im Laboratorium wie auch aussen im Freien.

3. Der Oszillator gehörte einem kleinen Modellapparat für drahtlose Telegraphie, vom System BRAUN & SIEMENS an, welcher durch einen Induktionsapparat getrieben wurde.

Der Kohärer bestand aus einem Glasrohr von 6 cm Länge und 0,5 cm innerem Durchmesser, in welchem zwei Messingelektroden sich befanden, die an durch Korke geführte dünne Messingstäbe befestigt waren. Das eine Ende des Glasrohres war etwas erweitert, um die betreffende Elektrode leichter beim Einfüllen des Metallpulvers ausnehmen und den Abstand der beiden Elektroden leichter regulieren zu können. Dieser Abstand variierte zwischen etwa 2,3 und 6 mm. Es wurde mit Pulvern von folgenden Metallen gearbeitet: Eisen, Kupfer, Nickel, Zinn, Stahl und Messing.

Die Abstände zwischen der Funkenstrecke des Oszillators und der Mitte des Kohärers variierten zwischen 0,25 und 10 bis 12 m. Zu diesem Zwecke war der Kohärerstromkreis aus einem langen Leitungsdraht gebildet: der Oszillator stand still und der Kohärer wurde verschoben, ebenso blieb der Akkumulator des Kohärerstromkreises auf seinem Platz. Dieser Stromkreis enthielt noch einen Reostaten, um alzu starke Ströme zu vermeiden, und zwar wurde konstatiert, dass die Elektrodenspannung oder der galvanische Strom selbst in diesem Falle keine merkbare Kohärerwirkung ausübten. Es wurde nicht direkt der Widerstand des Kohärers, sondern mit Hülfe eines Milliamperemeters die Stromstärke im Kohärerkreis gemessen. Kennt man dann die elektromotorische Kraft  $E$  des Akkumulators und den Widerstand  $x$  der Leit-

---

<sup>1)</sup> Phys. Zs. 2, 383, 1901.

tungsbahn ohne Kohärer, kann der Widerstand des Kohärs berechnet werden. Diesem Zwecke dienten folgende Strommessungen mit dem Milliamperemeter.

Tab. I. Konstanten des Kohärerstromkreises.

Reost. widerstand, ohm	Messungen im Hause				Messungen aussen			
	4	5	10	20	3	4	10	20
Stromstärke in Milliamp.	411	359	196	103	478	390	191	101
	410	358	196	104	476	390	191	101
	410	358	195	104	476	390	190	101
	411	357	195	104	476	390	191	101
	411	357	196	103	476	390	191	102
	411	357	195	103	476	390	191	101
Mittel:	410,7	357,7	195,5	103,5	476,3	390,0	190,9	101,1

Hieraus also

$$\begin{array}{ll} E = 0,4107 (4 + x), & E = 0,4763 (3 + x), \\ E = 0,3577 (5 + x), & E = 0,3900 (4 + x), \\ E = 0,1955 (10 + x), & E = 0,1909 (10 + x), \\ E = 0,1035 (20 + x), & E = 0,1011 (20 + x), \end{array}$$

und durch Auflösung nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\begin{array}{ll} E = 2,21 \text{ volt}, & E = 2,21 \text{ volt}, \\ x = 1,303 \text{ ohm}, & x = 1,647 \text{ ohm}. \end{array}$$

4. Ein Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. In unerregtem Zustande war der Widerstand des Kohärs mehrere Tausend Ohm, nötigenfalls nach einer unbedeutenden Vergrösserung des Abstandes der Elektroden; das Milliamperemeter im Kohärerstromkreis zeigte auf Null. Der Oszillatator wurde dann in Gang gesetzt, es verminderte sich der Widerstand des Kohärs ganz wesentlich und nahm in der Tat während etwa 30 Sek. allmählig ab, bis ein Minimum erreicht wurde. Die entsprechende grösste Stromstärke wurde im Milliamperemeter abgelesen. Dann klopfte man am Kohärer, sodass sein Widerstand wieder sehr gross wurde, und beobachtete das neue Maximum der Stromstärke u. s. w. Dies wurde drei Mal bei einer bestimmten Entfernung zwischen Oszillatator und Kohärer ausgeführt, der Abstand dann durch

Verschiebung des Kohärers vergrössert, wieder drei Mal beobachtet u. s. w. Von dem grössten Abstande aus wurden die Abstände nachher vermindert, jetzt vier Beobachtungen gemacht und zuletzt bei wachsender Entfernung wieder drei Mal beobachtet, so dass man für jede Entfernung zwischen Oszillator und Kohärer überall 10 Beobachtungen erhielt. Diese einzelnen Werte können natürlich nicht sehr genau mit einander übereinstimmen, teils weil der kleinste Widerstand nicht jedesmal genau derselbe gewesen ist, teils weil die Strahlung des Oszillators nicht immer gleich stark, sondern ein wenig variirend hat können sein. Die folgende Tabelle II gibt eine Probe einer solchen Beobachtungsreihe. Es bezeichnen dabei

$L$  den Abstand zwischen Oszillator und Kohärer, in Metern,

$R$  den Widerstand des Reostaten des Kohärerstromkreises, immer gleich 2 Ohm genommen,

$p$  das Gewicht des Metallpulvers in mg,

$l$  die Entfernung der Elektroden des Kohärers von einander,

$i$  die Stromstärke nach dem Milliamperemeter,

$W$  den berechneten Widerstand des Kohärers.

Tab. II. Stahlpulver.  $R = 2$  Ohm.  $l = 3,3$  mm.  $p = 128,5$  mg.

Abst. $L$	0.25	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	7	10
Stromstärke $i$ in Millamp.	184	150	123	109	85	93	74	63	56	36	22
	183	151	109	121	93	54	71	68	58	23	21
	174	144	124	113	88	74	73	56	62	35	20
	171	142	116	115	79	60	63	59	40	27	14
	170	130	91	65	76	61	70	55	56	51	20
	175	145	105	67	66	70	62	56	55	35	14
	180	165	104	80	64	60	60	51	35	34	15
	152	123	114	86	80	78	69	56	56	45	44
	158	139	123	93	92	90	85	74	50	49	18
	159	141	95	86	85	81	87	66	75	50	24
Mittel:	170,6	142,0	100,4	98,5	70,8	72,1	71,4	60,4	54,3	38,5	21,2
Widerst. $W$	9,7	12,3	18,7	20,2	27,9	27,3	27,7	33,2	37,4	54,1	101,0

5. Die Resultate sämmtlicher 17 ausgeführter Beobachtungsreihen sind in folgender Tabelle III zusammengestellt. Die 13 ersten wurden im Korridor des Laboratoriums, die vier letzten aussen im Freien gemacht.

Tab. III. Kohärerwiderstände.

N:o 1. Stahl. $l = 3.3 \text{ mm}$ , $p = 128.5 \text{ mg}$			N:o 2. Stahl. $l = 4.5 \text{ mm}$ , $p = 128.5 \text{ mg}$			N:o 3. Kupfer. $l = 3 \text{ mm}$ , $p = 215 \text{ mg}$			N:o 4. Kupfer. $l = 5.3 \text{ mm}$ , $p = 215 \text{ mg}$		
L m	$i$ milli-amp.	W ohm	$i$ milli-amp.	W ohm	$i$ milli-amp.	W ohm	$i$ milli-amp.	W ohm	$i$ milli-amp.	W ohm	
0.25	170.6	9.7	116.4	15.7	165.2	10.1	134.3	13.2			
0.5	142.0	12.3	91.7	21.4	135.0	13.1	111.1	16.6			
1	100.4	18.7	69.0	28.7	108.3	17.1	81.9	23.6			
1.5	93.5	20.2	50.4	40.6	79.5	24.5	49.7	41.2			
2	70.8	27.9	40.1	51.8	67.1	29.6	31.8	66.2			
3	72.1	27.3	45.5	46.4	76.4	25.6	40.5	51.3			
4	71.4	27.7	45.8	45.0	67.8	29.3	33.5	62.7			
5	60.4	33.2	33.4	62.9	42.6	48.7	22.4	95.4			
6	54.3	37.4	27.8	76.2	58.0	44.7	18.9	113.6			
7	38.5	54.1	24.0	88.8	40.6	51.1	12.5	219.2			
9	—	—			35.6	58.8					
10	21.2	101.0			36.8	56.6					

Tab. III. (Forts.) Kohärerwiderstände.

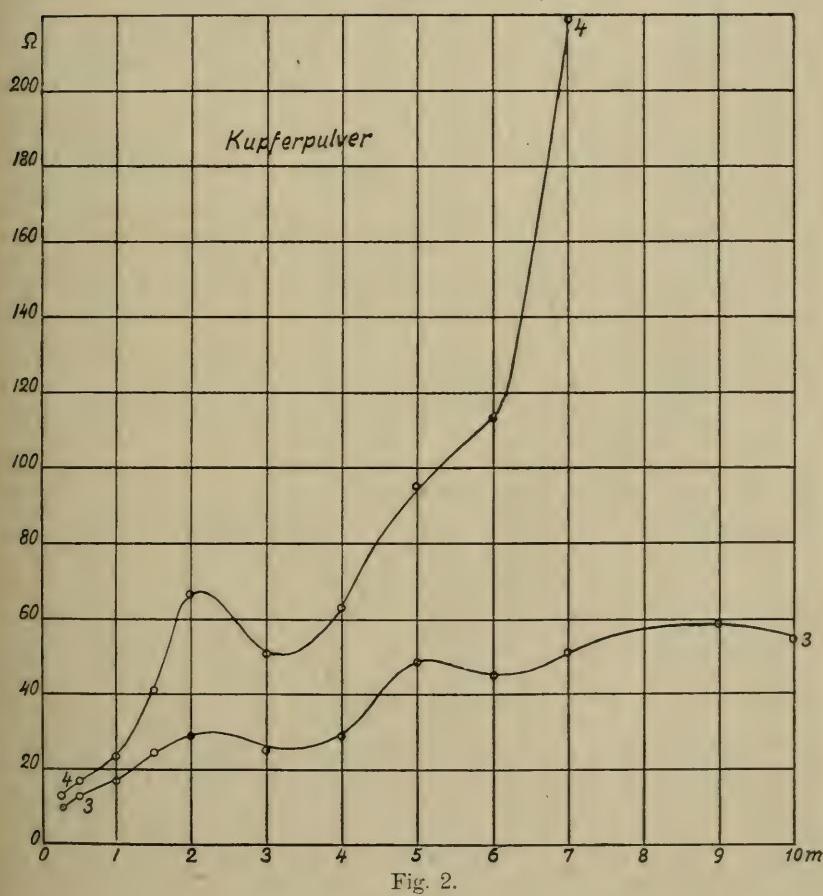
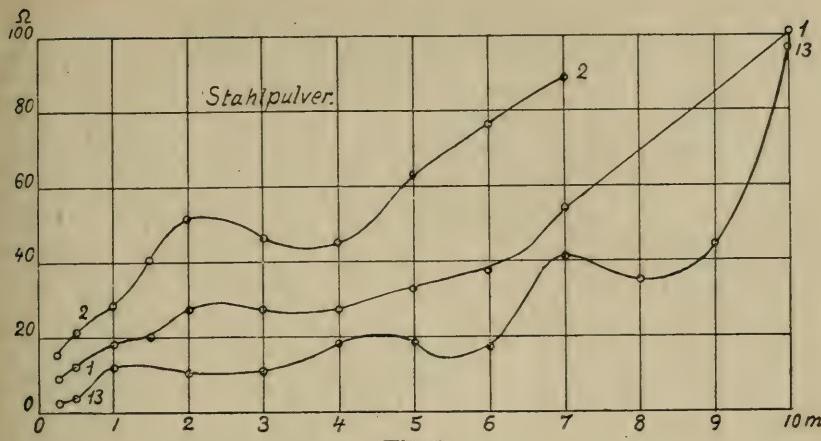
N:o 5. Messing. $l = 4 \text{ mm}$ , $p = 81.5 \text{ mg}$			N:o 6. Eisen. $l = 3.1 \text{ mm}$ , $p = 114 \text{ mg}$			N:o 7. Eisen. $l = 4.8 \text{ mm}$ , $p = 114 \text{ mg}$			N:o 8. Messing. $l = 3 \text{ mm}$ , $p = 81.5 \text{ mg}$		
L m	$i$ milli-amp.	W ohm	$i$ milli-amp.	W ohm	$i$ milli-amp.	W ohm	$i$ milli-amp.	W ohm	$i$ milli-amp.	W ohm	
0.25	136.1	12.9	182.3	8.8	93.1	20.4	230.8	6.3			
0.5	120.5	15.1	152.2	14.9	71.3	27.7	194.4	8.1			
1	87.4	22.0	100.2	18.7	32.2	65.3	126.4	14.2			
1.5	68.0	29.2	77.6	25.2	26.2	83.0	83.7	23.1			
2	41.0	50.6	79.1	24.6	42.3	48.9	94.2	20.2			
3	49.3	53.1	74.2	26.6	34.3	61.1	105.2	17.7			
4	51.8	39.4	63.1	31.9	17.9	120.1	83.6	23.1			
5	36.8	.56.8	60.8	33.0	15.4	140.2	51.1	39.9			
6	33.9	62.1	51.1	39.9	5.1	430.0	40.4	51.4			
7	27.5	77.1	30.7	68.7	4.4	499.0	29.8	70.9			
8	16.8	128.2	35.7	58.6			29.3	72.1			
9	11.3	192.3	39.7	52.8			24.5	86.9			
10			23.7	89.9			16.0	134.8			
12			15.6	138.4							

Tab. III. (Forts.). Kohärerwiderstände.

N:o 9. Nickel. $l = 3$ mm			N:o 10. Zinn. $l = 5.9$ mm, $p = 34.7$ mg		N:o 11. Nickel. $l = 8.8$ mm, $p = 112.1$ mg		N:o 12. Nickel. $l = 2.3$ mm, $p = 24$ mg		N:o 13. Stahl.	
$L$ m	$i$ milli-amp.	$W$ ohm	$i$ milli-amp.	$W$ ohm	$i$ milli-amp.	$W$ ohm	$i$ milli-amp.	$W$ ohm	$i$ milli-amp.	$W$ ohm
0.25	243.3	5.8	249.8	5.5	247.3	5.6	350.9	3.0	339.4	3.2
0.5	222.3	6.6	197.4	7.9	195.4	8.0	302.8	4.0	299.9	4.1
1	139.2	13.4	116.0	15.8	96.2	19.7	173.6	9.4	143.3	12.1
1.5	94.3	20.1	83.4	23.2	54.2	37.5	91.6	20.8	119.3	20.0
2	126.5	14.2	115.4	15.0	81.7	23.8	162.7	10.3	162.6	10.3
3	116.9	15.6	101.3	18.5	77.4	25.3	133.8	13.2	156.3	10.8
4	88.9	21.6	53.6	37.9	50.9	40.1	90.9	21.0	101.9	18.4
5	86.3	22.3	57.9	34.9	49.3	41.5	96.3	19.6	104.8	18.4
6	58.1	34.7	33.9	61.9	29.8	70.9	61.6	32.6	48.9	17.8
7	72.1	27.4	22.9	93.3	25.2	84.4	46.7	44.1	56.8	41.9
8	58.4	34.5					41.2	50.3	57.2	35.3
9	44.9	45.9					42.3	49.0	45.9	44.8
10	48.3	42.5					36.7	56.9	22.0	97.1
12	25.4	83.7								

Tab. III. (Forts.) Kohärerwiderstände.

N:o 14. Stahl.			N:o 15. Kupfer.		N:o 16. Nickel.		N:o 17. Messing.	
$L$ m	$i$ milli-amp.	$W$ ohm	$i$ milli-amp.	$W$ ohm	$i$ milli-amp.	$W$ ohm	$i$ milli-amp.	$W$ ohm
0.25	243.5	5.5	325.3	3.2	204.7	7.2	251.7	5.2
0.5	182.2	8.5	275.3	4.4	141.0	12.1	187.8	8.2
1	131.7	13.2	207.3	7.1	81.1	23.7	106.0	17.3
1.5	109.7	16.5	187.3	8.1	54.1	37.3	80.5	23.9
2	83.2	20.0	164.0	9.9	53.6	37.6	81.1	23.7
3	62.5	31.8	132.9	13.0	42.7	48.1	65.7	30.0
4	61.4	32.3	99.7	18.6	34.9	59.7	57.9	34.6
5	41.5	38.7	76.0	25.5			49.4	41.1
6	29.5	73.3	52.4	38.6			38.6	53.7
7	18.4	116.5	45.1	45.4			20.0	106.9



6. Es geht aus den Zahlen allgemein hervor, dass die vom Oszillator ankommenden Wellen den Widerstand des Kohärers stark herabsetzen, zu einem von dem Abstande abhängenden Minimum, dass um so kleiner ist, je kleiner der Abstand  $L$  zwischen dem Oszillator und dem Kohärer ist, d. h. je stärker die Wellen sind. Die Abhängigkeit des kleinsten Widerstandes  $W$  von dem Abstande  $L$  kommt jedoch

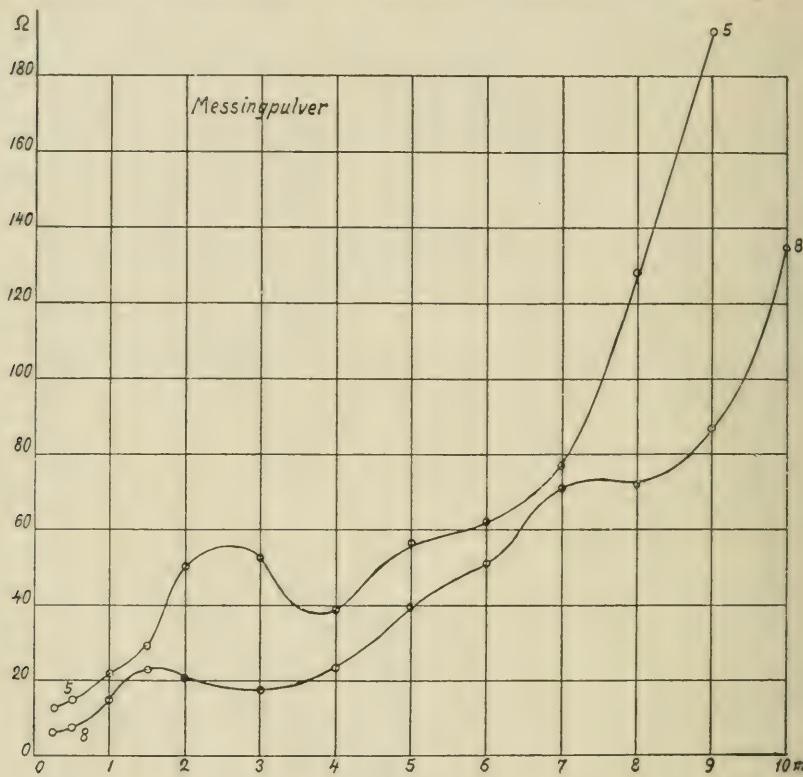


Fig. 3.

nicht rein bei den Versuchen im Korridor des Laboratoriums hervor, wie die graphischen Darstellungen in den Fig. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 zeigen, dagegen viel besser bei den Beobachtungen im Freien (Fig. 7). Es ergibt sich bei den ersteren ein Maximum des Widerstandes  $W$  bei relativ kleinen Abständen  $L$ ; auch können noch weitere Maxima vorkommen. Die Ursache hierzu ist in einer Interferenz der direkten vom Oszillator kommenden Wellen mit den vom Boden und der Decke,

die in Eisenbeton konstruiert waren, reflektierten Wellen. Die im Freien ausgeführten Versuchsreihen fielen bedeutend regelmässiger aus und nur bei zwei von ihnen kommt in etwa 1,5 m Entfernung ein sehr schwä-

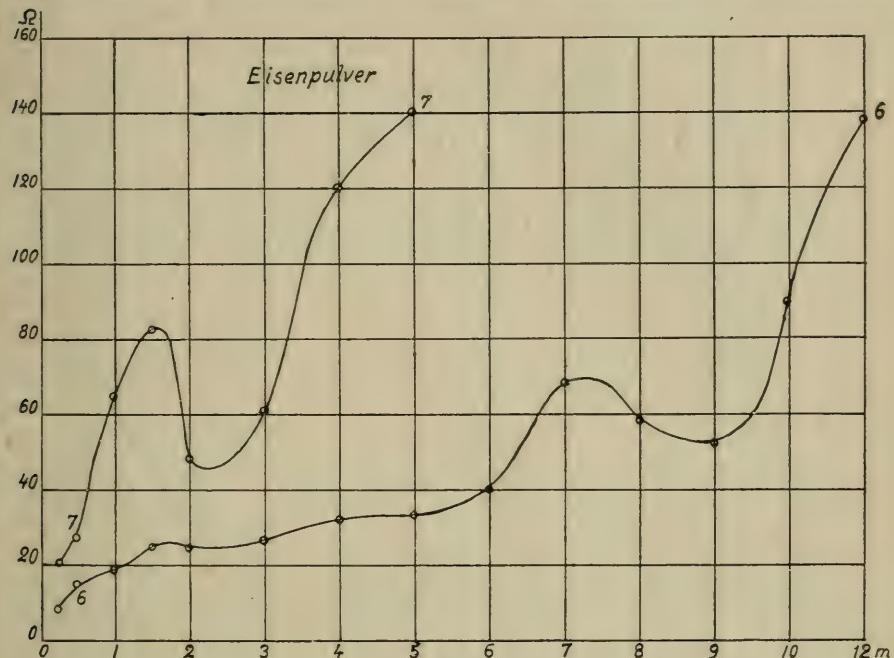


Fig. 4.

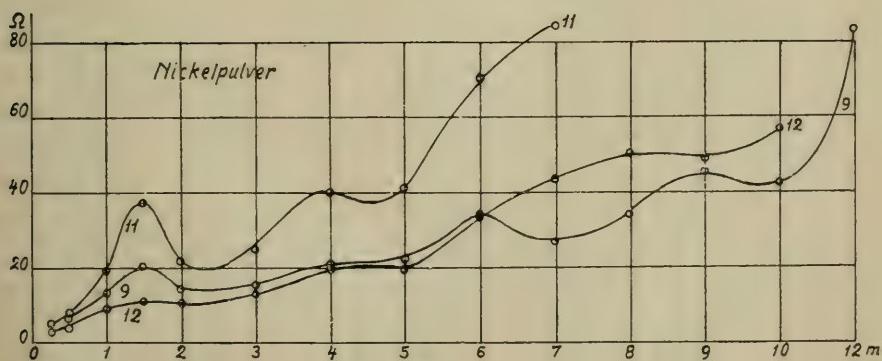


Fig. 5.

ches Maximum des Widerstandes  $W$  vor, was vielleicht durch Interferenz mit schwachen vom Boden reflektierten Wellen erklärt werden kann.

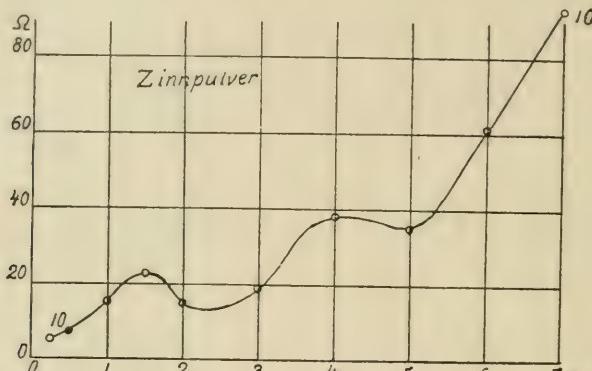


Fig. 6.

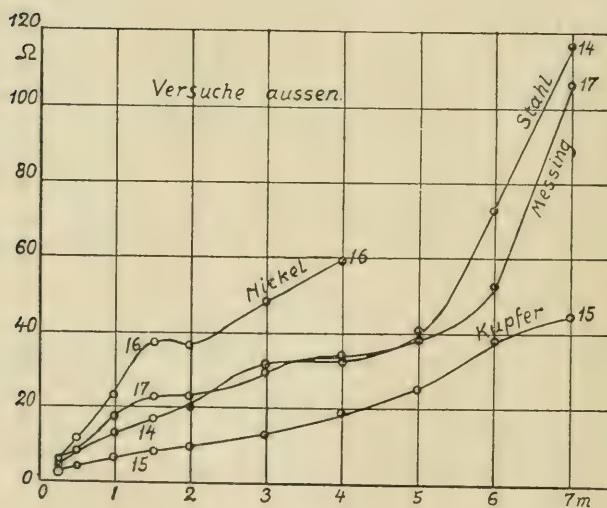
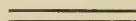


Fig. 7.

Die obige Arbeit wurde im Frühjahr 1917 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.



# Über das chemische und optische Verhalten einiger Bicyclopentan- und Cyclopenten- derivate

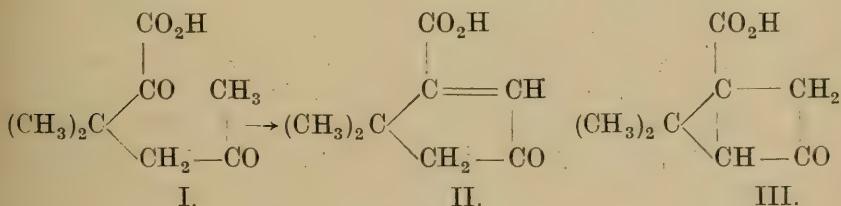
von

N. J. TOIVONEN.

(Am 25. September 1922 von O. Aschan und L. Öholm mitgeteilt.)

## Einleitung.

Als ich vor einigen Jahren Dehydroisofenchosäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydierte <sup>1)</sup>, erhielt ich als primäres Oxydationsprodukt die  $\alpha,\delta$  — Diketo- $\beta,\beta$ -dimethylcapronsäure (Formel I), die sich durch die Einwirkung schwach alkalischer Lösungen zu einer Ketoncarbonsäure  $C_8H_{10}O_3$  kondensierte. Die letztere Säure musste also die Formel II haben, die auch gut mit allen Eigenschaften der Säure in Einklang stand.



Dieselbe Säure ist schon früher von PERKIN jr., THORPE und WALKER <sup>2)</sup> dargestellt worden. Diese Forscher gaben der Säure jedoch die

<sup>1)</sup> Dissertation, Helsinki (Finnland) 1915; A. 419, 176 (1919).

<sup>2)</sup> Soc. 79, 729 (1901).

Formel III<sup>3)</sup>), nach der sie inbezug auf ihre Struktur bicyclisch ist. Da die Säure zu einer recht grossen Reihe von ihnen dargestellter Verbindungen gehört, die ihrer Ansicht nach alle bicyclische Struktur besitzen, beschloss ich zu untersuchen, ob die übrigen Glieder wirklich bicyclisch oder aber monocyclisch sind oder an welcher Stelle der Reihe eine Umlagerung stattgefunden hat. — Der Kürze halber seien in der folgenden Tabelle I die wichtigsten Glieder der Reihe und ihre Entstehung durch die von PERKIN usw. gegebenen Formeln veranschaulicht.

<sup>1)</sup> Im Folgenden werden die verschiedenen Stellungen in den Kohlenstoffringen nach den folgenden Schemata numeriert:

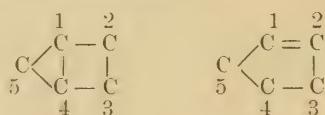
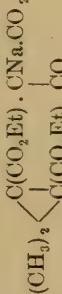


Tabelle I.

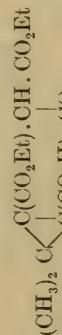
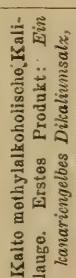
$(CH_3)_2 C \begin{cases} CHBr, CO_2Et \\ CHBr, CO_2Et \end{cases}$	Natrium-malon- säureester. V.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} C(CO_2Et) - CH, CO_2Et \\   \\ CH, CO_2Et, CO_2Et \end{cases}$
$\alpha, \alpha'-\text{Dibrom}-\beta,\beta'\text{-dimethylglutar-}$ $\text{säurediäthylester.}$	$\xrightarrow{\text{Natriummalonat, Jod, Kalium-}}$ $\xleftarrow{\text{Natriummalonat, Jod, Kalium-}}$	Dicarboxydimethyleyclopropan- malonsäuretetraäthylester.
$(CH_3)_2 \begin{cases} C(CO_2Et), CNa, CO_2Et \\   \\ C(CO_2Et), CO \end{cases}$	Methyl- jodid.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} C(CO_2Et) - C(CH_3), CO_2Et \\   \\ C(CO_2Et), CO \end{cases}$
	VII.	
		Trimethylbicyclopentanontricarbon- säuretriäthylester.
	$\xrightarrow{\text{Heiss alkoh. Kalilauge}}$	
$(CH_3)_2 \begin{cases} C(CO_2Et), CH, CO_2Et \\   \\ C(CO_2Et), CO \end{cases}$		X.
		$(CH_3)_2 C \begin{cases} C(CO_2H), CH, CO_2Et \\   \\ CH, CO_2Et, CO \end{cases}$
		XI.
		$(CH_3)_2 C \begin{cases} C(CO_2H), CH, CO_2Et \\   \\ CH, CO_2Et, CO \end{cases}$
		XII.
		$\xrightarrow{\text{B-Säure, F. } 180^\circ}$
		$\xrightarrow{\text{FeCl}_3, \text{ rödl. violett}}$
		$\xrightarrow{\text{Vord. kochende Schwefels.}}$
		$(CH_3)_2 C \begin{cases} C(CO_2H) \cdot CH_2 \\   \\ CH, CO_2Et, CO \end{cases}$
		III.
		$\xrightarrow{\text{Hydrolyse.}}$
		Monocarbonsäure $C_8H_{10}O_3$ ,



$\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta'$ -dimethylglutar-  
säurediäthylester.

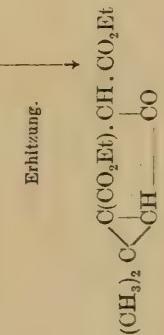


Die gelbe Natriumverbindung.



Tricarbonsäurediäthylester

Brennung.



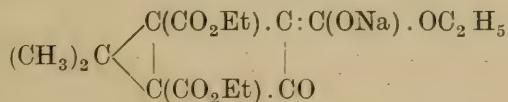
Diäthylester der B-Säure.

Aus den weiter unten näher behandelten Gründen war ich früher [vgl. A. 419, 189 (1919)] zu der Auffassung gelangt, dass die Eigenschaften aller dieser Verbindungen besser mit den in Tabelle II für sie angegebenen monocyclischen, ungesättigten Strukturen in Einklang ständen und dass ihnen diese Strukturen daher auch zukämen. — In Tabelle II habe ich 1. das von mir bei der Entstehung der gelben Natriumverbindung angenommene Zwischenprodukt (XII); 2. die von



mir gefundenen neuen genetischen Beziehungen zwischen der A-Säure und gewissen anderen Verbindungen angeführt; und 3. die Struktur der A-Säure entsprechend ihrer wirklichen Zusammensetzung umgewandelt (siehe auch S. 9).

Die experimentellen Arbeiten, auf Grund deren ich den fraglichen Verbindungen die in Tabelle II veranschaulichten Strukturen gegeben hatte (und die als solche auch in der vorliegenden Veröffentlichung enthalten sind), waren schon im Spätwinter 1921 abgeschlossen. Im April 1921 erfuhr ich durch das Chemische Zentralblatt von der Publikation FARMERS und INGOLDS<sup>1)</sup>, worin sie der gelben Natriumverbindung bicyclische Struktur zuschreiben, in der Form:



XIX

Die genannten Forscher haben beim Oxydieren von B-Säure (siehe Tab. I und II) mit Ferricyanid in kalter Kaliumcarbonatlösung (während 10 Tagen) und auch mit kaltem Wasserstoffperoxyd die trans-Caronsäure erhalten, ein Ergebnis, das für bicyclische Struktur spricht. Dagegen haben auch sie mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung aus der B-Säure die *a.a*-Dioxy- $\beta.\beta$ -dimethylglutarsäure (vgl. S. 13) erhalten, deren Entstehung für mich ein Beweis für die monocyclische Struktur der B-Säure (und zugleich auch der übrigen Glieder der Reihe) gewesen war.

Über meine Untersuchungen, die damals nicht in ihrem ganzen Umfang in deutscher Sprache veröffentlicht werden konnten, wurde im Dezember 1921 in finnischer Sprache eine kurze vorläufige Mitteilung<sup>2)</sup> gedruckt.

Vor kurzem haben FARMER, INGOLD und THORPE<sup>3)</sup> die C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>-Säure vielseitig untersucht und sind zu dem Resultat gekommen, dass dieselbe in den meisten Fällen entsprechend der monocyclischen

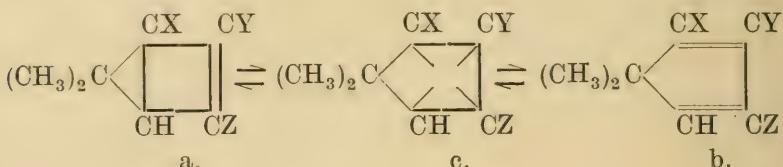
<sup>1)</sup> C. 1921, I, 490. — Ausser diesem äusserst knappen Referat habe ich leider über die Originalarbeit [Soc. 117, 1362 (Nov. 1920)], da mir die englische Zeitschrift nicht zugänglich ist, bisher nichts Näheres erfahren können.

<sup>2)</sup> Finska Kemistsamfundets Meddelanden — Suomen Kemistiseuran Tiedon-  
antoja 1922, 79 (Jan.).

<sup>3)</sup> C. 1922, III, 491.

Struktur (II) reagiert, die ich der Säure gegeben habe. Beim Oxydieren mit Kaliumferricyanid bildet sich jedoch ausser Dimethyaconit-säureanhydrid (deren Entstehung monocyclische Struktur voraussetzt) auch etwas trans-Caronsäure, die hinwieder nur aus der bicyclischen Form hergeleitet werden kann. Das zweideutige Verhalten der  $C_8H_{10}O_3$ -Säure kennzeichnen die Forscher durch die Benennung Ringtautomerie.

INGOLD<sup>1)</sup> vermutet, dass sich die tautomeren Formen a und b gewisser Verbindungen der fraglichen Reihe durch eine hypothetische zentrische Phase c in beständigem intraannulären Valenzwechsel untereinander befänden:



Eine ganz analoge Erklärung wendet er auch an, indem er die Entstehung der Benzolderivate vom chinoiden Typus aus denen vom benzenoiden Typus beschreibt, wobei er annimmt, dass die der zuerst

von DEWAR aufgestellten Benzolformel entspre-

chende Struktur dabei als wesentliche Phase auftrete.

## Die Bildungsreaktionen der Glieder der Reihe.

Was zunächst die Entstehung der gelben Natriumverbindung betrifft, ist die Entstehung einer bicyclischen Verbindung aus dem Cyclopropanederivat (V) durchaus möglich<sup>2)</sup>, wenn auch die Kondensation unter dem Wegfall nur eines Alkoholmoleküls, nicht zweier, wie die bekannte Hypothese von CLAISEN voraussetzt, stattfände. Auch der Umstand, dass dies der einzige bekannte Fall<sup>3)</sup> wäre, wo durch

<sup>1)</sup> C. 1922, III, 603.

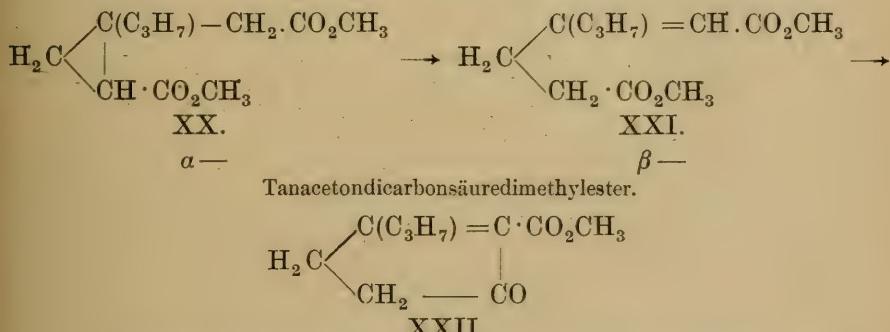
<sup>2)</sup> Vgl. meinen Aufsatz »Esterikondensation reaktiomekanismista», Finska Kemistsamfundets Meddelanden — Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja (ASCHAN-Festschrift) 1920, S. 145.

<sup>3)</sup> Die von MICHAEL (B. 33, 3731 (1900) synthetisierten, von ihm als Cyclobutanderivate beschriebenen Verbindungen sind in Wirklichkeit Derivate des Cyclopentans. HOPE, Soc. 101, 892 (1912). — Vgl. MEERWEIN, A. 398, 203 (1913).

Esterkondensation ein Vierring entsteht, der noch mit dem Dreiring einen Doppelring von hoher Spannung bildet, kann natürlich nicht als ein entscheidender Beweis gegen diese Reaktion angesehen werden. Es ist sogar möglich, dass das Natrium schon vor dem Stattfinden der Kondensation das in der Malonestergruppe des Cyclopropannderivats vorhandene labile Wasserstoffatom vollständig ersetzt und dadurch die Entstehung des von mir in Tabelle II angegebenen hypothetischen Zwischenprodukts (XII) verhindert.

Zu meiner Vermutung über den Verlauf der Kondensation in der Abfolge V—XII—XIII gelangte ich, ausser im Hinblick auf die Eigenchaften der gelben Natriumverbindung, auch dadurch, dass ich beobachtete, dass die Verbindung V beim Destillieren unter verminderter Druck teilweise (zu ca. 20—40 %) in eine ungesättigte Form überging (vgl. z. B. die Umlagerung des  $\alpha$ -Tanacetketocarbonsäureesters in die  $\beta$ -Form beim Destillieren<sup>1)</sup>). Ausserdem konstatierte ich, dass, in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel V, aus 1 Molgew. des ungesättigten Esters bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung immer 1 Molgew. Oxalsäure entsteht.

Meine Vermutung fand eine Stütze in der Beobachtung WALLACHS<sup>2)</sup>, dass sich aus dem  $\alpha$ -Tanacetondicarbonsäuredimethylester beim Kochen in Methylalkohollösung, die 1 Mol. Natriummethylat enthält, eine ungesättigte, monocyclische, gelbe Natriumverbindung bildet (aus der sich beim Kochen mit Wasser oder Säuren Tanacetoforon bildet):



Isopropylcyclopentenoncarbonsäuremethylester (Na-Verbindung).

<sup>1)</sup> ÖSTLING, Dissertation (Helsingfors 1911) S. 49.

<sup>2)</sup> A. 388, 49 (1912). Was die eigentliche Kondensation selbst in diesem Fall betrifft, habe ich schon früher (Finska Kemistsamfundets Meddelanden — Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja, (ASCHAN-Festschrift) 1920, S. 161) die Ver-

WALLACH<sup>1)</sup> hat zuerst darauf hingewiesen, dass besonders solche Drei- und Vierringsysteme zur Ringöffnung (durch Umlagerung) neigen, in denen sich unmittelbar neben dem Ring eine Äthylenbindung bilden kann. In dem Tetraäthylester V kann sich eine derartige Äthylenbindung leicht durch Enolisierung der Gruppe  $\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{Et}$  bilden.

Das kanariengelbe Dikaliumsalz und der ihm entsprechende Tricarbonsäurediäthylester (VIII bzw. XV) sind, wenn die Verbindungen monocyclisch sind, so entstanden, dass in der gelben Natriumverbindung bei kurzem Behandeln mit kalter methylalkoholischer Kalilauge ein Carbäthoxyl verseift worden ist, das in  $\alpha$ -Stellung ein labiles Wasserstoffatom hat. Wenn die Verbindungen aber bicyclisch sind, verhält es sich umgekehrt. Es ist schwer zu entscheiden, ob beide Fälle tatsächlich möglich sind<sup>2)</sup>. Ebenso schwer ist es zu sagen, ob eine Verbindung der Formel XV wirklich ein Dikaliumsalz bilden kann<sup>3)</sup>.

mutung ausgesprochen, dass sie nicht in der von WALLACH angegebenen (oben angedeuteten) Weise XXI → XXII vor sich gehe. Die Verbindung XXII kann nach meiner Ansicht kein beständiges Natriumsalz geben. Dagegen müsste die Kondensation der Verbindung XXI meines Erachtens eher zur Bildung eines anderen Isopropyleclopentenoncarbonsäureesters (XXIII) bzw. seiner Natrium-

$\begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) = \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2 \text{C} \backslash \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) = \text{CH} \\ | \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$

Bälde eingehender zu studieren und auch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass die hier gebildete Natriumverbindung bicyclisch sein könnte.

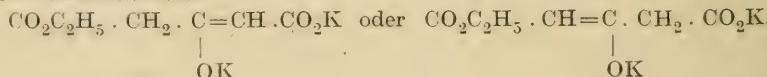
<sup>1)</sup> Terpene u. Campher, Leipzig 1909, S. 111, 254, 515; A. 360, 85, 86 (1908).

<sup>2)</sup> Im Gegensatz zu den Camphocarbonsäureestern (mit labilem  $\alpha$ -Wasserstoffatom) sind die  $\alpha$ -alkylierten Camphocarbonsäureester äusserst schwer verseifbar.

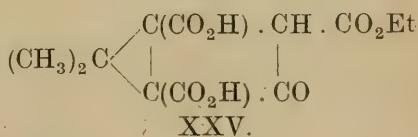
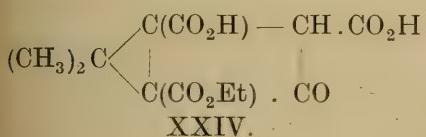
In dem Na-Derivat des Cyclohexanspirobicyclopentan—3—on—1,2,4—tricarbonsäureesters, das der hier zu behandelnden gelben Natriumverbindung völlig entspricht, wird nach INGOLD und THORPE (C. 1919, III, 671) das in der 4-Stellung gebundene Carbäthoxyl durch kochende alkoholische Kalilauge am schwersten verseift.

Vgl. noch MEERWEIN, A. 398, 232 (1913).

<sup>3)</sup> Beim Acetondicarbonsäurediäthylester (dessen ringsubstituiertes Derivat die gelbe Natriumverbindung ist) wird ein Carbäthoxyl durch 50 %ige Kalilauge bei 25° leicht verseift. Es entsteht eine gut krystallisierende Dikaliumverbindung, die nach WILLSTÄTTER und PFANNENSTIEL [A. 422, 3 (1921)] folgende Struktur hat:



Die A-Säure ist von PERKIN usw. als nur stereomerisch von der B-Säure abweichend aufgefasst worden. Bei näherem Studium der A-Säure (deren Schmelzpunkt sich bis auf 161—162° hinaufrückte) konstatierte ich, dass ihre empirische Formel von der der B-Säure ganz verschieden war. Die Titration und die Verbrennungsanalysen führten zu der Formel  $C_{12}H_{14}O_7$ , wonach die A-Säure der Monoäthylester der gelben Natriumverbindung entsprechenden Tricarbonsäure sein würde. — PERKIN usw. hatten das Kaliumsalz der A-Säure durch Kochen der gelben Natriumverbindung in (äthyl)alkoholischer Kalilösung erhalten. Ich gewann dieses Kaliumsalz auch als späteres Kry stallat aus derselben kalten methylalkoholischen Kalilösung, aus der das kanariengelbe Kaliumsalz der Estersäure VIII (XV) zuerst abfiltriert worden ist. Ausserdem erhielt ich es auch, — was für die Kenntnis der Struktur der A-Säure am wichtigsten ist, — in quantitativer Menge durch weitere Verseifung jenes kanariengelben Kaliumsalzes der Estersäure VIII (XV) in siedender (äthyl)alkoholischer Kalilösung. In diesen beiden Estersäuren müssen folglich die entsprechenden Carboxyle esterisiert sein. Hierdurch wurde ich veranlasst der A-Säure zuerst die Formel XVII (in Tabelle II) zu geben. INGOLD und THORPE<sup>1)</sup>, die diese Verbindung im Zusammenhang mit den von ihnen synthetisierten Cyklohexanspirobicyclopentanonderivaten erwähnen, geben der A-Säure die Formel XXIV.



Diese Formel stimmt aber nicht mit meiner Beobachtung überein, dass die A-Säure auch durch Verseifung der Estersäure VIII (bzw. XV) entsteht und dass beide Verbindungen folglich das gleiche Carboxyl verestert haben müssen. Deshalb muss der A-Säure, wenn sie bicyclisch ist, die Formel XXV zukommen.

Die Entstehung des *Diäthylesters der B-Säure* beim Erhitzen des Tricarbonsäurediäthylesters VIII bzw. XV (wobei das freie Carboxyl abgespalten wird) leuchtet von selbst ein, wenn die Struktur des Tricarbonsäurediäthylesters monocyclisch (XV) ist; auch auf Grund der

<sup>1)</sup> C. 1919, III, 671.

bicyclischen Struktur (VIII) ist sie allerdings leicht zu verstehen. — Meine Beobachtung, dass die B-Säure auch bei Erhitzung der A-Säure auf ihren Schmelzpunkt, wo sie sich zersetzt, und beim Behandeln des Schmelzproduktes zuerst mit schwacher Sodalösung und dann mit Salzsäure entsteht, befindet sich im besten Einklang mit der Formel XVII, die ich zuerst der A-Säure gegeben habe. Auf Grund meiner alternativen Formel XXV ist sie beinahe ebenso gut zu verstehen. Die von INGOLD und THORPE gegebene Formel XXIV steht mit der Bildung der B-Säure auf die erwähnte Weise in vollem Widerspruch<sup>1)</sup>.

Die zähe Flüssigkeit, die bei der Zersetzung der A-Säure bei ihrem Schmelzpunkt entsteht und die ausserordentlich leicht zur B-Säure hydrolysiert wird, ist wahrscheinlich der Monoäthylester der B-Säure (kaum ihr Anhydrid). Ihre Zusammensetzung und Struktur beabsichtige ich eingehender zu studieren.

Die Tatsache, dass aus der B-Säure das in der 2-Stellung befindliche Carboxyl nur äusserst schwer (beim Erhitzen mit Wasser bei 180°, nicht dagegen beim Schmelzen oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure) abgespalten wird, stimmt meines Erachtens viel besser mit der monocyclischen Struktur (XVIII) als mit der bicyclischen Struktur (XI) überein. Nach der letzteren Formel wäre ja in der 2-Stellung auch ein labiles Wasserstoffatom vorhanden, was die Abspaltung sehr begünstigen müsste.

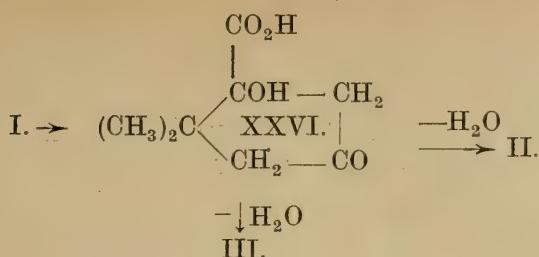
\*

Auf Grund meiner Beobachtungen über die Entstehung der A-Säure und über die Bildung der B-Säure aus ihr, lassen sich nun alle der fraglichen Reihe angehörigen Glieder folgendermassen genetisch anordnen: Gelbe Natriumverbindung → Tricarbonsäurediäthylester → Tricarbonsäuremonoäthylester (Säure A) → Dicarbonsäure (B) → Monocarbonsäure  $C_8H_{10}O_3$ .

Was die andere Bildungsweise (I → II bzw. III) der letztgenannten Säure (s. S. I) betrifft, kann man ja durch Annahme des folgenden Zwischenproduktes (XXVI)

---

<sup>1)</sup> Sie steht auch im Widerspruch mit der Annahme von PERKIN usw. (Tabelle I), dass in der gelben Natriumverbindung durch kalte methylalkoholische Kalilauge zuerst das in der Stellung 4 befindliche Carbäthoxyl verseift wird.



auch die Bildung der bicyclischen Form (III) der  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ -Säure erklären, obwohl diese Kondensationsweise nach den bisherigen Anschauungen ganz unerwartet oder doch neu wäre. — Auch bei der Umlagerung beider Formen der  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ -Säure ineinander könnte die obige Verbindung als Zwischenform fungieren. Die Umlagerung dürfte jedoch auch ohne ihn geschehen können.

### Die chemischen Eigenschaften der Verbindungen.

#### *Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig.*

Früher<sup>1)</sup> hatte ich beobachtet, dass die  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ -Säure unter der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig leicht zu der entsprechenden  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ -Säure reduziert wird, während sich die Ketogruppe erhält. Später bemerkte ich, dass auch der gelben Natriumverbindung entsprechende Ester, wie auch alle übrigen Glieder der Serie unter der Einwirkung der genannten Agentien ebenso leicht 2 Atome Wasserstoff, unter Beibehaltung der Ketogruppe, addieren. Dieser Umstand spricht für eine ungesättigte, monocyclische Struktur aller jener Verbindungen. Die genannte Reduktionsweise ist ja gerade den  $\alpha\beta$ -unge-sättigten Ketonen eigen. Ein Dreiring ist wohl niemals früher, nicht einmal in bicyclischen Molekülen, auf diese Weise aufgespalten worden<sup>2)</sup>.

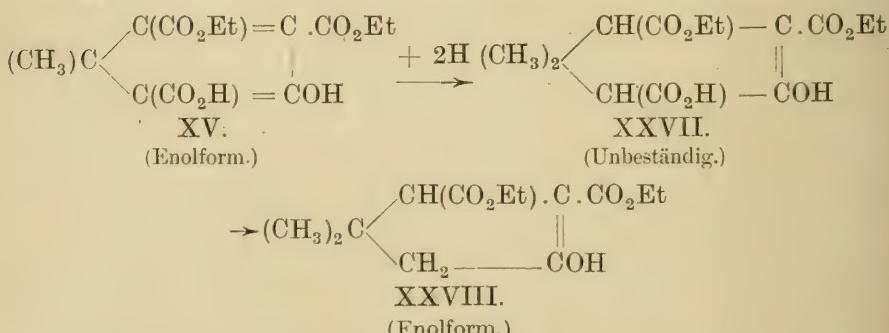
<sup>1)</sup> A. 419, 213 (1919).

<sup>2)</sup> Aus Thujon entsteht durch Reduktion mit Natrium und Alkohol der Thujylalkohol unter Erhaltung des Dreirings [SEMMLER, B. 25, 3344 (1892); WALLACH, A. 272, 109 (1893)]. Ebenso entsteht aus Sabinenketon Sabinen-alkohol; die partielle Sprengung des 3-Rings ist noch nicht sicher erwiesen [SEMMLER, B. 35, 2049 (1902)]. Im Caron wird der Dreiring nur bei kräftiger Reduktion mit Natrium und wasserhaltigem Äther an einer nicht analogen Stelle gesprengt [ASCHAN, Chemie d. Alicyklischen Verbindungen (Braunschweig 1905) S. 916; BAЕEYER, B. 28, 1601 (1895)].

Natürlich kann man annehmen, dass sich der Wasserstoff direkt zu den in den Stellungen 1 und 4 des bicyclischen Kernes befindlichen Kohlenstoffatomen addiere, indem er die Brücke zwischen diesen ersetze. Diese eigentümliche Addition des Wasserstoffes wäre alsdann von der grossen Spannung herzuleiten, die in einem solchen bicyclischen Kern herrschen müsste. (Vgl. über die optischen Eigenschaften, S. 18.) — Anderseits kann man sich denken, dass sich der bicyclische Kern zuerst in einen monocyclischen umlagert, zu dessen Doppelbindung sich dann der Wasserstoff addiert. Hierbei kommt jedoch nicht nur eine Wanderung des Wasserstoffs, sondern in der Trimethylverbindung VII auch eine solche der Methylgruppe aus der Stellung 2 in die Stellung 4 in Betracht.

Mögen die Strukturen der Verbindungen mono- oder bicyclisch sein, so gelangt man durch Reduktion in beiden Fällen zu identischen Verbindungen; aus der erwähnten Trimethylverbindung jedoch nur in dem Fall, dass sich der bicyclische Kern zuerst in der bezeichneten Weise in einen monocyclischen umlagert.

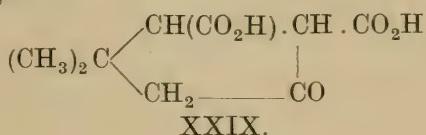
Ausserordentlich interessant ist das Verhalten des *Tricarbonsäure-diäthylesters* (VIII bzw. XV). Wird in seine kalte Eisessiglösung eine kleine Menge Zinkstaub hinzugefügt, so wird aus der Lösung unter Schaumbildung die Kohlensäure verjagt, während sich das freie Carboxyl plötzlich aus der Verbindung abspaltet. Beim ersten Hinsehen spricht dies zwar für die bicyclische Struktur VIII; doch lässt es sich auch auf Grund der monocyclischen Struktur XV erklären, zumal wenn man bedenkt, dass sich der Wasserstoff nach der THIELE'schen Theorie an die Stellungen 1 und 4 der enolisierten Verbindung knüpft.



Jedenfalls bildet sich hierbei zuerst eine Verbindung XXVII, in der das Carboxyl viel loser als in der ursprünglichen Verbindung, ja so

lose gebunden ist, dass es sich sofort nach der Bildung dieser Verbindung XXVII unter Bildung von Dimethylcyclopentanondicarbonsäure-diäthylester (XXVIII) abspaltet. — Möglicherweise trägt auch die Reaktionswärme zu der plötzlichen Abspaltung des Carboxyls bei.

Indem ich die *B-Säure* in der geschilderten Weise reduzierte, habe ich daraus die *Dimethylcyclopentanondicarbonsäure* (XXIX), Schmelzp. 143° (Zers.), dargestellt.

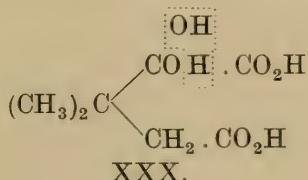


(Über die Vorsichtsmassregeln bei der Darstellung siehe S. 31).

Die *B-Säure* ist auch von FARMER, INGOLD und THORPE<sup>1)</sup> reduziert worden, welche als Reduktionsmittel Natriumamalgam angewendet haben. Indes ist es ihnen nicht gelungen das obererwähnte Reduktionsprodukt zu isolieren (nach Chem. Zentralbl.: — nur als Salz beständig —), sondern es hat sich bei ihnen zu der Monocarbonsäure C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> zerstetzt.

### *Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.*

Gegen Kaliumpermanganat (in soda-alkalischer Lösung) zeigen sich alle Glieder der Serie in mehr oder minder hohem Masse ungesättigt. Bei der Oxydation jener Säuren (Monocarbonsäure C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> und *B-Säure*), deren Oxydationsprodukte bisher definiert sind, treten Cyclopropanderivate nicht auf. Aus der erstenen bildet sich *α-Keto(α.α-Dioxy)-β.β-dimethylglutarsäure* (XXX).



Sekundär wird auch *α.α-Dimethylbernsteinsäure* gebildet. Dieses Resultat spricht nur für die monocyclische Struktur (II) der Monocarbonsäure.

<sup>1)</sup> C. 1922, III, 491.

Auch die *B-Säure* gibt bei Kaliumpermanganatoxydation in quantitativer Menge die obengenannte Säure (XXX) neben Oxalsäure (s. den experimentellen Teil S. 30, vgl. FARMER und INGOLD<sup>1)</sup>). Auf Grund dieser Produkte kann man auch der *B-Säure* nur die monocyclische Formel (XVIII) zuschreiben. Die im Anfang träge Reaktion der *B-Säure* ist mit Hilfe mancher Analogien<sup>2)</sup> zu erklären.

Die gelbe *Na-Verbindung* verbraucht in kalter, Kohlendioxyd im Überschuss enthaltender Lösung schnell eine 4 At., bei Zimmertemperatur eine 4,5 — 5,3 At. Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat. Hierbei wird immer 1 Mol. Oxalsäure gebildet; die anderen Oxydationsprodukte habe ich bis jetzt nicht definieren können. Die schnelle, quantitative Bildung der Oxalsäure scheint wenigstens einigermassen für die monocyclisch ungesättigte Struktur der gelben *Na-Verbindung* zu sprechen. Wegen der Enolstruktur der *Na-Verbindung* ist es jedoch schwer Schlussfolgerungen zu ziehen.

Auch die *Trimethylverbindung* VII bzw. XIV wird durch Kaliumpermanganat ziemlich schnell oxydiert. Bis auf weiteres entbehren die Oxydationsprodukte indes einer Definierung, so wichtig ihre Bestimmung für die Lösung der Struktur auch der gelben Natriumverbindung wäre.

Wie schon oben erwähnt, haben FARMER und INGOLD durch Oxydation der *B-Säure* mit Kaliumferricyanid oder Wasserstoffsperoxyd trans-Caronsäure erhalten, was für die bicyclische Struktur der *B-Säure* spricht. Aus der Monocarbonsäure  $C_8H_{10}O_3$  haben FARMER, INGOLD und THORPE mit Kaliumferricyanid sowohl trans-Caronsäure als Dimethylaconitsäure(anhydrid) erhalten. Die erstere muss sich von der bicyclischen, die letztere von der monocyclischen Form der  $C_8H_{10}O_3$ -Säure herleiten (s. S. 6).

### *Verhalten gegen Brom.*

Wie bisher klar geworden ist, werden aus den fraglichen Verbindungen mit Brom keine beständigen Additionsprodukte gebildet<sup>3)</sup>. Schon

<sup>1)</sup> C. 1921, I, 490.

<sup>2)</sup> H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen (Berlin 1909) S. 935; PERKIN JR und THORPE, Soc. 71, 1183 (1897); WILLSTÄTTER, B. 28, 661 (1895).

<sup>3)</sup> Das Dibromderivat der Säure  $C_8H_{10}O_3$ , das ich in meiner Dissertation als ein Additionsprodukt  $C_8H_{10}O_3Br_2$  angesehen habe, ist, wie FARMER, INGOLD u. THORPE kürzlich (C. 1922, III, 491) im Zusammenhang mit mehreren anderen

auf Grund der monocyclischen Formeln ist dies erklärlich, wenn man die  $\alpha\beta$ -Stellung der Doppelbindung gegen die Carboxyle in Betracht zieht. Bei Anwendung sehr verdünnter Bromlösungen geht auch die Substitution der gewöhnlichen Wasserstoffatome so träge vor sich, dass man mittels Bromtitration<sup>1)</sup> den Enolgehalt bzw. die Zahl der labilen Wasserstoffatome in den enolisierbaren Verbindungen bestimmen kann.

Besonders zu bemerken ist das Verhalten der *B-Säure* gegen Brom; im Verlauf mehrerer Tage erbleicht die Farbe des Broms gar nicht. Auch dieses Verhalten der B-Säure scheint nur mit der monocyclischen Struktur der Säure übereinzustimmen. Wenn die bicyclische Form (mit einem labilen Wasserstoffatom in 2-Stellung) vorwaltend wäre, müsste sie wenigstens langsam mit Brom reagieren.

Der Diäthylester der Säure verbraucht im Anfang schnell eine minimale Menge Brom, dann nur äusserst langsam mehr.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, dass die Rotfärbung der Säure mit Ferrichlorid nur eine schwache ist, und ziemlich schnell verschwindet. Dasselbe Verhalten zeigt die homologe, nicht enolisierbare Säure  $C_{10}H_{12}O_5$  (S. 27).

Die Versuche, die —  $CH_2 \cdot CO$ -Gruppe in der B-Säure nachzuweisen, sind negativ ausgefallen (S. 29, 31).

Halogensubstitutionsprodukten der fraglichen Säure gezeigt haben, ein Substitutionsderivat,  $C_8H_8O_3Br_2$ , dessen Bildung die genannten Forscher durch primäre Addition des Broms erklären. Die für die beiden Formeln berechneten Bromgehalte (50.93 bzw. 51.26 %) liegen einander so nahe, dass die von mir erhaltenen Analysenzahlen (I 51.37; II 51.09 % Br), die zwar besser für das Substitutionsprodukt sprechen, die Frage nicht entscheiden konnten. Die (von mir schon seinerzeit erwähnte) schnelle Reaktion der Verbindung mit alkalischem Kaliumpermanganat wie auch der ganze Oxydationsgang, den ich im vorigen Jahre zu untersuchen begann, stimmen ebenfalls nur mit der Formel  $C_8H_8O_3Br_2$  überein.

<sup>1)</sup> Diese Bromtitrationen (s. d. experiment. Teil u. Tab. III) sind bis auf weiteres nur in Eisessiglösung, bei Gegenwart von geblühtem Natriumacetat (um den störenden Einfluss des entstehenden Bromwasserstoffs zu verhindern), ausgeführt worden. Bei dieser Untersuchung habe ich die Bromtitration neben der Alkalititration angewendet, um vor allem die Struktur der Reduktionsprodukte zu bestimmen. Um den wahren Enolgehalt zu bestimmen, sollte man ja die Bromtitration nach der Methode von K. H. MEYER ausführen. (S. auch: AUWERS und JACOBSON, A. 426, 161 (1922).)

### Die optischen Eigenschaften.

In der Tabelle III sind die Molrefraktionen<sup>1)</sup>, und auch die molekularen Brechungskoeffizienten  $M \times n_p^{20}$ <sup>2)</sup> der meisten Verbindungen dargestellt. Zugleich sind die molekularen (abgerundeten) Mengen NaOH und Brom, die von diesen Verbindungen verbraucht werden, angegeben. Diese Mengen zeigen ungefähr den Enolgehalt der Verbindungen, der bei der Beurteilung der optischen Eigenschaften besonders zu berücksichtigen ist.

Was die einzelnen Verbindungen in der Tabelle III im allgemeinen betrifft, zeigen die Exaltationen der Verbindungen 1 A. und 2., im Einklang mit den chemischen Bestimmungen, dass diese Verbindungen ziemlich vollständig enolisiert sind. Verb. 1. ketisiert sich allmählich bei gew. Temperatur, schnell beim Destillieren; Verb. 2. bleibt offenbar auch im festen Zustande vollständig enolisiert.

Im Gegensatz zu den vorigen ist die Verbindung 4. nur äusserst schwach enolisiert.

Der Enolisierungsgrad der durch Reduktion erhaltenen Verbindungen wächst in der Ordnung 8. < 7. < 6., in Übereinstimmung mit der wachsenden Reaktivität der Moleküle.

Das Verhalten des Esters 6. beim Destillieren (s. weiter unten) ist bemerkenswert. Das Siedeintervall ist sehr gross. Das Brechungsvermögen sinkt, der Ester braucht nicht soviel Brom wie vor dem Destillieren, er hat sich folglich bedeutend ketisiert. Das spezifische Gewicht wird aber sehr vermindert, umgekehrt als man erwartet hätte. Die Molrefraktion ist daher grösser als bei dem undestillierten Ester, der molekulare Brechungskoeffizient aber kleiner. Es scheint, dass man es hier mit einem Gemisch von verschiedenen Enolformen und vielleicht verschiedenen stereomeren Modifikationen zu tun hat.

<sup>1)</sup> Beim Berechnen der Molrefraktionen nach den bicyclischen Formeln ist für den Dreiring das Inkrement + 0.70, für den Vierring + 0.46 benutzt worden [EISENLOHR, Spektrochemie organischer Verbindungen, S. 137, 141 (Stuttgart 1912); ÖSTLING, Dissertation S. 20 (Helsingfors 1911)].

d ist fast immer bei 20° bestimmt und auf Wasser von 4° und den leeren Raum reduziert. Bei der Umrechnung des spezifischen Gewichtes auf andere Temperatur habe ich die Korrektion 0.00093 pro Grad angewendet. Als Atomrefraktionen für Äther- und Hydroxylsauerstoff sind die letzten Werte 1.667 bzw. 1.430 benutzt [EISENLOHR und WÖHLISCH, B. 53, 1760 (1920)].

<sup>2)</sup> Bei der Berechnung des molekularen Brechungskoeffizienten sind nur die in der Tabelle von EISENLOHR und WÖHLISCH (a. a. O. S. 1766) dargestellten Atomäquivalente und Bindungseinflüsse berücksichtigt worden.

Für die verschiedenen Verbindungen stimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften in der Hauptsache miteinander überein. Doch zeigt sich der nach den chemischen Methoden, besonders durch Titrieren mit Natriumhydroxyd, bestimmte Enolisationsgrad im allgemeinen höher als der nach den physikalischen Eigenschaften berechnete, was sichtlich darauf beruht, dass das Lösungsmittel sowie die Titrierflüssigkeit umlagernd auf die Verbindungen wirken. Ich habe die Absicht, diese Verbindungen auch nach der schon obenerwähnten Methode von K. H. MEYER zu untersuchen und den genauen Enolgehalt sowie dessen Veränderung mit der Zeit u. s. w. zu bestimmen.

In erster Linie ist natürlich das Urteil der optischen Eigenschaften auf diejenigen Verbindungen (3. und 5.) zu beziehen, die nicht enolisierbar sind oder, nach den chemischen Eigenschaften zu schliessen, nicht merkbar enolisiert sind (Verb. 4).

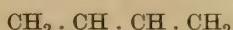
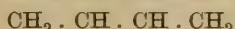
Der hohe Überschuss, den ich schon früher bei der Molrefraktion des Methylesters<sup>1)</sup> und später des Äthylesters der C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>-Säure beobachtet hatte, offenbart sich auch bei den Molrefraktionen der anderen Glieder der Serie. Am besten wäre dies durch monocyclische, ungesättigte Struktur dieser Verbindungen und die davon herrührende Konjugation der Doppelbindungen zu erklären. Dass die Verb. 5. einen etwas höheren EΣ-Wert hat als die Verbindungen 3. und 4., dürfte davon herrühren, dass in die gehäufte Konjugation in den letzteren eine Carbäthoxylgruppe unter Bildung einer gekreuzten Konjugation greift<sup>2)</sup>.

Wenn bei den Verbindungen jedoch die bicyclische Struktur vorwaltet, könnte man vielleicht den Überschuss so erklären, dass der Doppelring <math>\square</math> einen besonderen Überschuss (Inkrement) hat, der viel höher ist als die addierten Inkremeante des Drei- und Vierrings<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Dissertation S. 40; A. 419, 188 (1919).

<sup>2)</sup> EISENLOHR, Spektrochemie organischer Verbindungen (Stuttgart 1912) S. 133.

<sup>3)</sup> Mangels anderer Analogien könnte man auf die optischen Eigenschaften eines von DÖBNER (B. 35, 2129 (1902); 40, 146 (1907) dargestellten Kohlenwasserstoffs hinweisen, der nach ihm folgende Konstitution hat:



$$d\ 20.7 = 0.8564; n_D^{20.7} = 1.49646.$$

$$\text{Gef.} \quad M_D = 36.90$$

$$\text{Ber. f. } C_8H_{12} \quad \underline{(3\ 4\text{-R.}) = 33.92}$$

$$EM_D = + 2.98$$

$$(E\Sigma_D = + 2.76)$$

Ihre teilweise Abhängigkeit von den Molekulargewichten (vgl. die EM-Werte der Verbindungen 3., 4. u. 5.) könnte dann auf der Konjugation der zum Vierring gehörenden Carbonylgruppe mit dem Dreiring beruhen (vgl. Caron und Sabinaketon<sup>1)</sup>). Die Annahme, dass der Überschuss gänzlich von der genannten Konjugation herrühre, scheint unmöglich. — Die Konjugation des Dreirings mit den von Alkoxygruppen gestörten Carbonyldoppelbindungen (in den Carbäthoxylen) verursacht bekanntlich höchstens eine sehr kleine Exaltation.

Endlich könnte man annehmen, dass die Brückenbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4, in Gemeinschaft mit den naheliegenden (gewöhnlichen) Kohlenstoffbindungen, einen besonderen Einfluss auf die Refraktion ausübe. Zum Teil würde diese Annahme mit der oben erwähnten (dass der Bicyclopentanring ein besonderes Inkrement habe) zusammenfallen. Hier wäre jedoch der Einfluss dieser Brückenbindung mehr analog dem der Äthylenbindung aufzufassen, und man könnte die bei den Molrefraktionen der fraglichen Verbindungen beobachteten Überschüsse als Exaltationen erklären, die von der Konjugation der Brückenbindung mit verschiedenen Carbonyldoppelbindungen herrühren. Was die EΣ-Werte bei den einzelnen Verbindungen betrifft, ständen sie dann auch mit dieser Auffassung in Einklang; nur sollte der B-Säureäthylester (Verb. 4.), wenn auch er bicyclisch wäre, einen höheren EΣ-Wert zeigen, weil in ihm dann keine »gekreuzte« Konjugation vorläge.

Das wirkliche »Refraktionsäquivalent« dieser Brückenbindung könnte man natürlich nur bei dem Kohlenwasserstoff *Bicyclopentan* selbst untersuchen.

Was die molekularen Brechungskoeffizienten betrifft, hat EISENLOHR bisher nur ein einziges Beispiel für den erhöhenden Einfluss der Konjugation der Doppelbindungen erwähnt (für Hexadien — 2.4 ist die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Werte + 3.02 bzw. + 3.21, a. a. O. S. 1763). Deshalb mögen noch folgende, nach den in der letzten Auflage des BEILSTEIN'schen Handbuchs erwähnten n-Werten erhaltenen  $M \times n_{20}^D$ -Werte angeführt werden:

<sup>1)</sup> ÖSTLING, Dissertation, S. 9.

	$M \times n_D^{20}$		Diff.	Spez. Diff. <sup>1)</sup>
	gef.	ber.		
Fumarsäurediäthylester . . . . .	248.10	245.17	+ 2.93	+ 1.70
Malein- " " . . . . .	248.15	245.17	+ 2.98	+ 1.73
Aconitsäuretriäthylester . . . . .	375.85	370.77	+ 5.08	+ 1.97
$\alpha$ -Acetylcrotonsäureäthylester . . . . .	226.56	223.68	+ 2.88	+ 1.84
$\beta$ -Tanacetketocarbonsäuremethylester <sup>2)</sup> . . . . .	290.59	285.33	+ 5.26	+ 2.65 <sup>3)</sup>

Man sieht, dass die obengenannten und die in der Tab. III dargestellten Verbindungen (3., 4. und 5.) ungefähr gleich grosse Überschüsse der  $M \times n_D^{20}$ -Werte zeigen, was für die monocyclische Konstitution der untersuchten Verbindungen spricht.

Andererseits habe ich versucht, den Einfluss des bicyclischen Ringschlusses sowie der Konjugation der Doppelbindung mit dem Dreier- oder Vierring bei einigen Verbindungen durch Berechnung des  $M \times n_D^{20}$ -Wertes zu ermitteln<sup>4)</sup>.

	$M \times n_D^{20}$		Diffe- renz	Spez. Diff.
	gef.	ber.		
I.				
Thujon (3, 5-Ring) . . . . .	220.83	222.78	- 1.95	- 1.28
Thujylalkohol (" ) . . . . .	225.51	227.34	- 1.83	- 1.18
Thujan (" ) . . . . .	198.91	200.80	- 1.89	- 1.37
$\alpha$ -Thujen (" , Dreiring mit einer Äthylenbindung konjugiert) . . . . .	197.45	199.63	- 2.18	- 1.60
Sabinen (" , Dreiring mit einer semicycl. Äthylenbindung konjugiert) . . . . .	199.63	199.63	$\pm 0$	$\pm 0$
Caron (3,6-Ring, Dreiring mit einer Carbonyl-Doppelb. konjugiert) . . . . .	224.47	223.68	+ 0.79	+ 0.52

<sup>1)</sup> Obwohl EISENLOHR bisher über die Berechtigung der »Spezifischen Differenz« nichts Näheres erwähnt hat, habe ich diese hier versuchsweise angewendet, weil sie den Einfluss der konjugierten Doppelbindungen auf den  $M \times n_D^{20}$ -Wert am besten wiederzuspiegeln scheint. Ich habe sie analog dem  $E\Sigma$ -Wert abgeleitet. — Vgl. EISENLOHR und WÖHLISCH a. a. O. S. 1765.

<sup>2)</sup> Der n-Wert ist aus ÖSTLINGS Dissertation, S. 49, genommen.

<sup>3)</sup> Zu beachten ist, dass die Methylester immer einen abnorm hohen  $M \times n_D^{20}$ -Wert aufweisen. Nach EISENLOHR und WÖHLISCH beträgt der Überschuss ca. + 0.50 für jedes Carbomethoxyl.

<sup>4)</sup> Die Brechungskoeffizienten sind aus der obengenannten ÖSTLING'schen Abhandlung entnommen, ausser dem des Bicyclo — 0.3 . 3 — octans (SCHROETER, A. 426, 1, 1922).

	$M \times n_D^{20}$	Differenz.	Spez. Diff.
	gef.	ber.	
Pinen (1,6-Ring, Vierring mit einer Äthylenb. konjugiert)	199.58	201.13	- 1.55
Nopinon ( " " " " " Carbonyl-Doppelb. konjugiert) . . . . .	204.13	203.73	+ 0.40
Bicyclo-0.3.3.-octan (5,5-Ring) . . . . .	161.46	161.00	+ 0.46
II.			
Cyclobutanon . . . . .	99.48	99.28	+ 0.20
Cyclobutancarbonsäureäthylester . . . . .	182.54	182.42	+ 0.12
Cyclobutandicarbonsäure-1.1-diäthylester . . . . .	287.09	287.54	- 0.45
Cyclopropandicarbonsäure-1.1-diäthylester. . . . .	266.87	266.39	+ 0.48
$\alpha$ -Tanacetondicarbonsäuredimethyl ester . . . . .	310.74	307.49	+ 3.25
$\alpha$ -Tanacetketocarbonsäuremethyl ester . . . . .	288.39	286.00	+ 2.39
$\beta$ - sättigt) . . . . . (acyclisch, $\alpha\beta$ -unge-	290.59	285.33	+ 5.26
			+ 2.65

Man sieht, dass bei obigen Verbindungen (I) die bicyclische Struktur nicht erhöhend auf die  $M \times n_D^{20}$ -Werte einwirkt. Dass der gef.  $M \times n_D^{20}$ -Wert bei den meisten Verbindungen niedriger ist als der berechnete, dürfte jedoch auf dem Einfluss der Seitenketten beruhen; beim Bicyclo-0.3.3-octan, das keine Seitenketten enthält, ist der gefundene Wert etwas höher als der berechnete. Beim Caron dürfte sich der Überschuss aus der Konjugation des Dreirings mit der Carbonyldoppelbindung erklären; der Einfluss der Konjugation scheint auch bei den  $M \times n_D^{20}$ -Werten einiger anderen Verbindungen bemerkbar zu sein.

Aus den letztgenannten Beispielen (II) erhellt, dass die Konjugation des Drei- oder Vierrings mit den in den Carbäthoxylgruppen befindlichen Doppelbindungen keine nennenswerten Überschüsse des  $M \times n_D^{20}$ -Wertes verursacht. (Über das Carbomethoxyl vgl. die vorige S.) Zu bemerken ist dagegen die grosse Steigerung des  $M \times n_D^{20}$ -Wertes bei Umlagerung des  $\alpha$ -Tanacetketocarbonsäureesters in die acyclische, ungesättigte  $\beta$ -Form, wo die Carbonyldoppelbindung der Carbalkoxylgruppe mit der Äthylen-doppelbindung konjugiert ist.

Wenn jedoch die bicyclische Form in den untersuchten Verbindungen vorwaltet, muss der Bicyclopentankern auch auf den molekularen Brechungskoeffizienten einen sehr erhöhenden Einfluss ausüben, der mit dem Einfluss anderer, bisher untersuchter bicyclischer Kerne

verglichen, unerwartet gross ist<sup>1)</sup>. Über seine nähere Auseinandersetzung vgl. das auf. S. 17 und 18 Gesagte.

\*

Die Frage, welche Strukturform bei den untersuchten Verbindungen in der Hauptsache vorherrscht, ist bis auf weiteres noch offen; die beobachteten Tautomerisierungsscheinungen erschweren ihre endgültige Entscheidung. Weil man die Verbindungen jedoch bis auf weiteres als wenigstens hauptsächlich bicyclische ansehen muss, ist zu konstatieren, dass die in dem zu besprechenden bicyclischen Kerne zu erwartende grosse Spannung und die ihr entsprechende Ungesättigung, trotz des Fehlens der eigentlichen Doppelbindungen, sowohl chemisch wie optisch in gleichem Masse zum Vorschein kommt. Der aus Drei- und Vierringen zusammengesetzte Bicyclopentankern (wenigstens mit der Ketongruppe in 3-Stellung) ist beinahe gleich ungesättigt, wie es der entsprechende Cyclopentenkern wäre.

<sup>1)</sup> Für den von DÖBNER (s. S. 17) dargestellten polycyclischen Kohlenwasserstoff erhält man:

	$M \times n_D^{20}$		Diff.	Spez. Diff.
	gef.	ber.		
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> (3 4-Ringe). . . . .	161.85	159.70	+ 2.15	+ 1.99

## Experimenteller Teil.

### *Die Darstellung des Untersuchungsmaterials<sup>1)</sup>.*

Die  $\beta,\beta$ -Dimethylglutarsäure, deren  $\alpha,\alpha'$ -Dibromdiäthylester von PERKIN jr., THORPE und WALKER als Ausgangsmaterial bei der Synthese angewandt wurde, stellte ich sowohl durch Oxydation von Dimethyldihydroresorcin<sup>2)</sup> als auch nach der THOLE u. THORPE'schen Methode<sup>3)</sup> (von Chloressigsäure ausgehend) dar. Zur Darstellung des obengenannten Esters wurde von PERKIN usw. das Anhydrid der Dimethylglutarsäure zuerst mit Phosphorpentabromid und Brom behandelt und das erhaltene  $\alpha,\alpha'$ -bromierte Säurebromid in abs. Alkohol getropft. Ich behandelte die Dimethylglutarsäure als solche zuerst mit Phosphorpentachlorid, erhitzte das Säurechlorid mit der berechneten Menge Brom, destillierte das gebildete Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck weg und verfuhr im allgemeinen ganz nach der Methode zur Darstellung des  $\alpha$ -Bromisofencholsäurediäthylesters, die ich früher<sup>4)</sup> geschildert habe. Auf diese Weise erhielt ich 88.4 % (vom theoretischen)  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta$ -dimethylglutarsäurediäthylester ( $\text{CO}_2\text{Et} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{Et}$ ) und als Nebenprodukt 4.8 %  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\beta,\beta$ -dimethylglutarsäuremonoäthylester ( $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{Et}$ ). (Entsprechende Ausbeute bei PERKIN usw. 82.0 %<sup>5)</sup>. Über den Einfluss des Destillierens auf den Ester siehe S. 24.)

### *Tetraäthylester der Dimethyldicarboxycyclopropanmalonsäure.*

[Formel V (Tab. I u. II).]

Bei der Darstellung wurde wie bei dem PERKIN u. THORPE'schen »Experiment II«<sup>6)</sup> 1 Mol. Dibromdimethylglutarsäureester mit 1 Mol. Malonsäureester und 2 Atomen Natrium in Alkohollösung gekocht. Siedepunkt 203—205° unter 14 mm Druck.

$$d_4^{20} = 1.1135; n_D^{19.0} = 1.45798; n_D^{20} = 1.45753; M_D \cdot 91.13; M \times n_D^{20} = 542.63.$$

<sup>1)</sup> Bei der Darstellung des Untersuchungsmaterials war mir phil. cand. E. LUNDMARK behilflich, der auch die meisten Verbrennungen ausgeführt hat.

<sup>2)</sup> Nach KOMPPA, B. 32, 1421 (1899); A. 368, 135 (1909).

<sup>3)</sup> THOLE und THORPE, Soc. 99, 422 (1911).

<sup>4)</sup> A. 419, 190 (1919).

<sup>5)</sup> A. a. O. S. 754.

<sup>6)</sup> A. a. O. S. 763.

Ber. für den Ester nach Formel V:  $M_D = 90.54$  ( $89.84 - 0.70$  als Inkrement für den Dreiring); für einen ungesättigten Ester (Formel XII Tab. II)  $M_D = 91.57 +$  Exaltation (etwa 1.85 für Fumar- und Maleinsäurederivat von obiger Molekulargröße). Die entsprechenden ber.  $M \times n_D^{20}$  wären 538.28 bzw. 537.61 (+ Überschuss wegen der Konjugation nach der Formel V = ca. 2; nach der Formel XII = ca. 5, vgl. S. 19 u. 20).

Gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zeigte sich der destillierte Ester stark ungesättigt. 8 g Ester (+3 ccm 2—norm. Soda-Lösung + 300 cm Wasser) verbrauchten bei intensivem Schütteln in der Schüttelmaschine 76 ccm 4 %  $KMnO_4$ -Lösung.

Der unveränderte Ester wurde mit abs. Äther von Oxydationsflüssigkeit genommen und der Äther von der mit Calciumchlorid getrockneten Lösung unter verminderter Druck bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Durch das Capillarrohr wurde getrocknete Luft hindurchgeleitet. Alle Operationen wurden möglichst quantitativ gemacht. Der Rest im Kolben wog 6.2 g; also hatte der oxydierte Anteil, 1.8 g, 5.95 At. Sauerstoff gegen 1 Mol. verbraucht.

Die physikalischen Eigenschaften des zurückgewonnenen, gesättigten Esters waren nicht nennenswert verändert. Nach dem Destillieren enthielt der Ester wieder einen ungesättigten Teil.

Diese Versuche wurden mehrmals von neuem gemacht und der Ester auch mit ein wenig grösserer Menge (2  $\frac{1}{2}$  Mol.) Natriummalonsäureester dargestellt, um absolut bromfreies Produkt zu erhalten. Eine solche Probe hatte die Konstanten:  $d_4^{20} = 1.1115$ ;  $n_D = 1.45458$ ;  $n_D^{20} = 1.45548$ ;  $M_D = 90.96$ ,  $M \times n_D^{20} = 541.88$ . Immer wurde durch Destillation ein Teil (20—40 %) des Esters ungesättigt, und es verbrauchte 1 g des ungesättigten Teils im Durchschnitt 170 ccm 1 % Kaliumpermanganatlösung, entspr. 6 At. Sauerstoff gegen 1 Mol. des Esters. Als Oxydationsprodukt wurde immer 1 Mol. Oxalsäure von 1 Mol. ungesättigten Esters konstatiert. Ein anderes, saures Oxydationsprodukt konnte nicht rein genug isoliert werden, um seine Beschaffenheit zu bestimmen.

Das Verhalten des Tetraäthylesters beim Erhitzen sowie die Kondensation des ungesättigten Teiles durch Natrium, Natriumäthylat oder Natriumamid werden noch näher untersucht.

#### *Die gelbe Natriumverbindung.*

[Formeln VI (Tab. I); XIII (Tab. II); XIX (S. 5.).]

Die gelbe Natriumverbindung kann, wie PERKIN usw. gezeigt haben, aus dem vorbeschriebenen Tetraäthylester (V) durch Einwirkung von Natriumäthylat in Alkohollösung oder direkt aus Dibromdimethylglutarsäurediäthylester (IV) durch Kochen von 1 Mol. desselben in Alkohollösung mit 2 Mol. Malonsäurediäthylester und 4 At. Natrium dargestellt werden. In der letztgenannten Weise wurde die ganze Menge der bei diesen Untersuchungen angewandten Substanz dargestellt.

PERKIN usw. hatten die Natriumverbindung mit 60—70 % Ausbeute dargestellt; sie hatten den Dibromdimethylglutarsäureester unter 30 mm Druck destilliert. Durch Anwendung eines unter 13 mm Druck destillierten Esters

erhielt ich eine Ausbeute von 72 %. Die grösste Ausbeute, 75.8 %, wurde erhalten, wenn der Dibromester gar nicht destilliert wurde. Auch bei vorsichtigstem Destillieren spaltet der bromierte Ester nämlich ein wenig Bromwasserstoff und Äthylbromid ab<sup>1)</sup>.

Mit Wasser, Alkohol und Äther aufs sorgfältigste gewaschen, schmilzt die Natriumverbindung bei 208° zu einer roten Flüssigkeit, die erst nahe der Rotglut unter Verpuffung zersetzt wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie merkwürdigerweise, trotz guter Krystallbildung (goldgelbe Nadeln), wenige Grade früher.

*Die Oxydation der gelben Natriumverbindung mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung* wurde sowohl in Aceton- als in wässriger Lösung durchgeführt. Im letzteren Falle wurde die Natriumverbindung mit schwach soda-alkalischem Wasser und reinem Sand durchgeschüttelt und 2-oder 4 %-ige Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Farbe nicht mehr verschwand. Bei 0° wurde soviel Permanganatlösung verbraucht, als 4 Atomen Sauerstoff entspricht; bei gewöhnlicher Temperatur wurden 4.5 — 5.3 At. Sauerstoff verbraucht. Es entstand keine neutrale, mit Äther extrahierbare Verbindung. Weil unter den sauren Produkten ausser Oxalsäure (immer 1 Mol. Oxalsäure aus 1 Mol. Natriumverbindung) keine andere einheitliche Verbindung in genügender Menge erhalten werden konnte, werden die Versuche hier nicht näher beschrieben.

*Der der gelben Natriumverbindung entsprechende freie Ester<sup>2)</sup>.*

[Formeln XXXI bzw. XXXII (Tab. III).]

*Darstellung.* Die geibe Natriumverbindung wurde in einem Scheidetrichter mit Äther und etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, bis alle festen Teile verschwunden waren. Die zuerst gelbliche Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, bis sie farblos wurde, dann mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Die letzten Anteile des Äthers wurden hier, wie bei mehreren anderen Verbindungen, die nicht unverändert destilliert werden können, unter Durchleiten von getrockneter Luft bei 60—80° und unter ca. 10 mm. Druck entfernt.

Der erhaltene Tricarbonsäuretriäthylester ist eine farblose bis wenig gelbliche, ziemlich dicke, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit. Mit Eisenchlorid gibt er in Alkohollösung eine rote, kaum violette Färbung. Soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung wird ziemlich schnell entfärbt.

0.1829 g Sbst.: 0.3964 g CO<sub>2</sub>, 0.1122 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 58.87, H 6.80.

Gef. » 59.13, » 6.86.

<sup>1)</sup> Vgl. BREDT, A. 395, 26 (1913).

<sup>2)</sup> Schon PERKIN usw. erwähnen, dass durch Einwirkung von Säuren auf die gelbe Natriumverbindung ein farbloses Öl entsteht, »das ohne Zweifel Dimethylketodicyclopentantricarbonsäuretriäthylester ist«. Sie haben diese Verbindung aber nicht näher beschrieben.

0.2477 g in Alkohollösung neutralisierten 6.72 ccm wässriger, 0.1108 norm. NaOH-Lösung, entspr. 0.98 Mol. NaOH (Phenolphthalein).

0.3869 g in natriumacetathaltiger Eisessiglösung verbrauchten 3.50 ccm 0.6557 norm. Brom-Eisessiglösung, entspr. 0.97 Mol. Brom.

$$d_4^{20} = 1.1465; n_D^{19.0} = 1.48787; n_D^{20} = 1.48742; M_D = 81.91; M \times n_D^{20} = 485.29.$$

Die ber. Werte siehe in der Tabelle III.

Beim Destillieren unter 14 mm Druck siedete der Ester (20 g): I Teil 200—206°, 6 g; II Teil 206—212°, 7 g; der III Teil, 7 g, wurde verharzt.

Der I Teil zeigte die Konstanten:  $d_4^{20} = 1.1567; n_D^{24} = 1.48205; n_D^{20} = 1.48385; M_D = 80.68; M \times n_D^{20} = 484.10$ . II Teil:  $d_4^{20} = 1.1582; n_D^{24} = 1.48493; n_D^{20} = 1.48673; M_D = 80.97; M \times n_D^{20} = 485.06$ .

Veränderungen hat der Ester beim Destillieren auch in seinen chemischen Eigenschaften erlitten. Beim Titrieren mit 0.1108 norm. NaOH neutralisierten 0.2020 g von Teil I zuerst nur 3.97 ccm, entspr. 0.71 Mol. NaOH. Allmählich wurden noch weitere Mengen NaOH-Lösung verbraucht; binnen ca. 20 Minuten zusammen 4.77 ccm, entspr. 0.85 Mol. NaOH. Die entsprechenden Zahlen bei Teil II waren: 0.3415 g, 5.80 ccm, 0.61 Mol. NaOH. Nach 20 Minuten: Zusammen 7.33 ccm, 0.78 Mol. NaOH.

Beim Titrieren mit Brom lässt der destillierte Ester keinen scharfen Endpunkt erkennen. Nach Verbrauch von ca. 0.7 Mol. Brom wird die Entfärbung sehr langsam; zusammen werden aber ca. 2 Mol. verbraucht.

Nach sechsmonatlichem Stehen hatte der undestillierte Ester seine Eigenschaften noch mehr als durch Destillieren verändert.

$$d_4^{20} = 1.1656; n_D^{21.3} = 1.48139; n_D^{20} = 1.48198; M_D = 79.79; M \times n_D^{20} = 483.50.$$

Als 0.2839 g in Alkohollösung mit 0.1000 norm. alkoholischer Kaliumhydroxydlösung versetzt wurden, begann die Phenolphthaleinfarbe nach Zusatz von 6.10 ccm (0.70 Mol. NaOH) zu bestehen, nach Zusatz von 7.95 ccm (0.91 Mol. NaOH) verschwand sie erst nach mehreren Stunden.

Beim Titrieren mit 0.5139 norm. Brom-Eisessiglösung verbrauchten 0.3672 g sofort nur wenige Tropfen Brom-Eisessig, dann in immer verzögertem Tempo im ganzen 2.77 ccm (0.63 Mol.) Brom, wonach die Farbe erst nach mehreren Stunden weiter verschwindet.

#### *Dimethylcyclopentanontricarbonsäuretriäthylester.*

[Formel XXXV (Tab. III).]

*Darstellung.* 20 g der gelben Natriumverbindung wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und zu der Lösung allmählich 10 g Zinkstaub (theor. Menge 3.7 g) in kleinen Portionen zugefügt. Die ersten Portionen Zinkstaub riefen eine Erwärmung hervor und lösten sich in Eisessig, die folgenden dagegen nicht mehr. Zu-

letzt wurde die erkaltete Lösung mit ungelöstem Zink ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde vom Ungelösten abgegossen und der Zinkstaub mit absolutem Äther gewaschen. Nachdem der Ester auch von der mit Wasser verdünnten Essigsäurelösung in Äther genommen war, wurde die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Sodalösung, dann mehrere Male mit Wasser gewaschen und weiter in auf S. 24 beschrieb. Weise behandelt.

Der Dimethylecyclopantanontricarbonsäuretriäthylester ist eine farblose Flüssigkeit.  $\text{FeCl}_3$ -Färbung in Alkohollösung rotviolett.

0.1899 g Sbst.: 0.4095 g  $\text{CO}_2$ , 0.1273 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_7$ . Ber. C 58.51, H 7.37.

Gef. » 58.81, » 7.50.

$$d_4^{20} = 1.1202; n_D^{21.0} = 1.46158; n_D^{20} = 1.46203; M_D = 80.56; M \times n_D^{20} = 479.94.$$

In Alkohollösung neutralisierten 0.2746 g 7.65 ccm wässriger, 0.1108 norm. NaOH, entspr. 1.01 Mol. NaOH. Die Lösung war bis zur Rottfärbung ganz farblos.

In Eisessiglösung (mit Natriumacetat versetzt) verbrauchten 0.4827 g 8.81 ccm 0.6557 norm. Brom-Eisessiglösung, entspr. 1.96 Mol. Brom.

Beim Destillieren erleidet dieser Ester noch grössere Veränderungen als der vorige. Folgende Fraktionen wurden unter 16 mm Druck erhalten:

I. 2.9 g. Siedep. 170—180°.  $d_4^{20} = 1.0882$ ;  $n_D^{23} = 1.45418$ ;  $n_D^{20} = 1.45553$ ;  $M_D^{23} = 81.92$ ;  $M \times n_D^{20} = 477.80$ . — II. 6.5 g. Siedep. 180—185°.  $d_4^{20} = 1.0987$ ;  $n_D^{23} = 1.45648$ ;  $n_D^{20} = 1.45783$ ;  $M_D = 81.49$ ;  $M \times n_D^{20} = 478.57$ . — III. 2.5 g. Siedep. 185—195°.  $d_4^{20} = 1.1147$ ;  $n_D^{23} = 1.45948$ ;  $n_D^{20} = 1.46083$ ;  $M_D = 80.77$ ,  $M \times n_D^{20} = 479.54$ . Rest 4 g, dickflüssig, rot.

0.2810 g (von der Fraktion II) neutralisierten in Alkohollösung 7.95 ccm 0.1108 norm. NaOH, entspr. 1.03 Mol. NaOH.

0.4018 g derselben Fraktion verbrauchten verhältnismässig langsam 5.20 ccm 0.6557 norm. Brom-Eisessiglösung, entspr. 1.39 Mol. Brom.

### Der der kanariengelben Dikaliumsalz entsprechende Tricarbonsäurediäthylester.

[Formeln VIII bzw. XV (Tab. I, II u. III).]

Diese Verbindung entsteht, wie PERKIN usw. gefunden haben, wenn die (orange-) gelbe Natriumverbindung in kalter, methylalkoholischer Kalilauge gelöst wird. Es krystallisiert bald eine kanariengelbe Verbindung (das Dikaliumsalz der Estersäure) aus der Lösung; mit Säuren erhält man daraus die Estersäure.

Die Estersäure ist fest, Schmelzpunkt 75°. Der Brechungskoeffizient wurde im unterkühlten Zustand bestimmt.  $n_D^{15.0} = 1.50224$ ;  $n_D^{20} = 1.49999$ ;  $M \times n_D^{20} = 447.31$ .

In Alkohollösung gibt die Estersäure mit  $\text{FeCl}_3$  eine rotviolette, in Wasserlösung eine blauviolette Färbung. — Die kanariengelbe Kaliumverbindung, in Wasser gelöst und mit etwas Sodalösung versetzt, gibt mit Kaliumpermanganatlösung zuerst eine tiefgrüne Färbung, die erst nachher wieder schmutzigviolett und braun wird.

0.2122 g in Alkohollösung wurden mit 0.1108 norm.  $\text{NaOH}$ -Lösung versetzt. Nach Zusatz von ca 7.5 ccm (1.17 Mol.  $\text{NaOH}$ ) wurde die Lösung deutlich gelb, nach 12.0 ccm (1.87 Mol.  $\text{NaOH}$ ) rötlich, nach 12.83 ccm (2.00 Mol.  $\text{NaOH}$ ) dauernd rot.

0.2977 g verbrauchten 3.13 ccm 0.6557 norm. Brom-Eisessiglösung, entsprechend 1.03 Mol. Brom. Farbe ca.  $\frac{1}{2}$  St. bestehend.

Wenn die Estersäure (bzw. das Kaliumsalz) in Eisessiglösung mit Zinkstaub versetzt wird, entweicht brausend Kohlendioxyd, und es entsteht unter Abspaltung eines Carboxyls der Dimethylcyclopentanondicarbonsäuretriäthylester (XXVIII, S. 12, 29 und Tabelle III).

*Trimethylbicyclopantanon (bzw. Trimethylcyclopentenon)-tricarbonsäuretriäthylester.*

[Formeln VII bzw. XIV (Tab. I, II u. III).]

Die Verbindung wurde in der von PERKIN usw. beschriebenen Weise dargestellt. Die ätherische Lösung wurde so lange mit Sodalösung gewaschen, bis keine  $\text{FeCl}_3$ -Färbung mehr wahrnehmbar war.

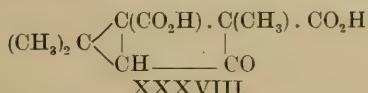
Der durch Methylieren erhaltene Ester ist völlig neutral gegen  $\text{NaOH}$  in alkoholischer Lösung. Ebenso nimmt er gar nicht Brom beim Titrieren in Eisessiglösung. Erst nach mehreren Minuten beginnt die Farbe des Broms allmählich zu verschwinden.  $\text{FeCl}_3$  veranlasst keine Färbung in alkoholischer Lösung des Esters. — Kaliumpermanganat wird in soda-alkalischer Lösung ziemlich schnell verbraucht; es entstehen eine dickflüssige und eine krystallisierende Säure, deren Untersuchung noch fortgeht.

$$d_4^{20} = 1.1292; n_D^{19} = 1.47497; n_D^{20} = 1.47452; M_D = 84.77; M \times n_D^{20} = 501.74.$$

Weil der Ester noch ein wenig Halogen (Jod) enthielt, wurden 20 g unter 14 mm Druck destilliert, wobei nach Vorlauf von etwa 15 Tropfen zwischen 165—205° die Hauptmenge bei 205—208° siedete.

$$d_4^{20} = 1.1250; n_D^{20.0} = 1.47458; M_D = 85.09; M \times n_D^{20} = 501.77.$$

Wenn dieser Ester mit kalter methylalkoholischer Kalilauge verseift wird, verliert das erhaltene Kaliumsalz bei Zusatz von Säuren ein Carboxyl, und man erhält eine Dicarbonsäure, der PERKIN usw. die Formel XXXVIII geben.



(Auch die Formel mit den Carboxylen in 1- u. 4-Stellung halten sie für möglich.) — Die Säure ist, wie ich gefunden habe, gleich unempfindlich gegen Brom, wie

die B-Säure (S. 30), entfärbt Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung ziemlich langsam und gibt, was sehr merkwürdig ist, eben dasselbe Farbenspiel mit Ferrichlorid in Wasserlösung wie die B-Säure (s. S. 30).

*Trimethylcyclopentanontricarbonsäuretriäthylester.*

[Formeln XXXVI bzw. XXXVII (Tab. III).]

Diese Verbindung wurde in der gewöhnlichen Weise durch Reduktion des vorigen Esters dargestellt. Farblose Flüssigkeit, gibt eine tiefrote Färbung mit  $\text{FeCl}_3$  in Alkohollösung.

0.1890 g Sbst.: 0.4120 g  $\text{CO}_2$ , 0.1284 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_7$ . Ber. C 59.62 H 7.66.  
 Gef. » 59.47 » 7.60.

0.2367 g neutralisierten in Alkohollösung 5.95 ccm 0.1108 norm. wässriger NaOH-Lösung, entspr. 0.95 Mol. NaOH. Schon nach Zusatz von 5.50 ccm (0.88 Mol. NaOH) begann die Lösung etwas rötlich zu werden.

0.5870 g verbrauchten in Eisessiglösung bei Gegenwart von Natriumacetat 5.33 ccm 0.6557 norm. Brom-Eisessiglösung, entspr. 1.02 Mol. Brom.

$$d_4^{20} = 1.1189; n_D^{21.5} = 1.46088; n_D^{20} = 1.46155; M_D = 84.03; M \times n_D^{20} = 500.15.$$

*Diäthylester der B-Dicarbonsäure.*

[Formeln IX bzw. XVI (Tab. I, II u. III).]

Wenn die schon oben beschriebene Estersäure, Form. VIII bzw. XV, erwärmt wird, geht die Abspaltung des Carboxyls nur in kleinem Masse vor sich; über eine Stunde bei  $150^\circ$  unter 20 mm Druck gehalten, hatte die Schmelze noch  $n_D^{15} = 1.49980$ , ( $n_D^{20} = 1.49755$ ) und erstarrte zum grössten Teil wieder. Erst durch Destillieren unter verminderterem Druck wurde die Abspaltung beinahe vollständig. Der erhaltene Dicarbonsäurediäthylester wurde noch rektifiziert, Siedep.  $177-180^\circ$  12 mm.  $d_4^{20} = 1.1168$ ;  $n_D^{17} = 1.48012$ ;  $n_D^{20} = 1.47877$ . 0.3879 g verbrauchten 2.02 ccm 0.1108 norm. NaOH, entspr. 0.15 Mol. NaOH. Mit  $\text{FeCl}_3$  in Alkohollösung eine intensive Violettfärbung. Weil der Ester, aus diesen Eigenschaften zu schliessen, vielleicht noch etwas unveränderte Estersäure enthielt, wurde er in ätherischer Lösung mehrere Male mit verdünnter Sodalösung gewaschen, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther unter 13 mm Druck bei  $100^\circ$  abdestilliert.

$$d_4^{20} = 1.1132; n_D^{19.5} = 1.47876; n_D^{20} = 1.47853; M_D = 64.66; M \times n_D^{20} = 375.86.$$

Dieser Ester gibt nur eine sehr schwache Rotfärbung mit  $\text{FeCl}_3$  in Alkohol-lösung. 0.4326 g derselben neutralisierten in Alkohollösung nur 0.60 ccm 0.1108 norm. wässriger NaOH-L., entspr. 0.04 Mol. NaOH.

0.1990 g in Eisessig gelöst, entfärbten augenblicklich nur einige Tropfen Brom-Eisessiglösung (0.5139 norm.). Dann wurde die Bromlösung nur sehr allmählich weiter verbraucht; unter Zusatz von Natriumacetat geschieht die Entfärbung noch langsamer als ohne ihn.

Um zu prüfen, ob der Ester die Gruppe —CH<sub>2</sub>.CO— enthalte, wurden 1.02 g mit 0.47 g neutralen, frisch destillierten Benzaldehyds (ca. 1 Mol.) versetzt und ein paar Tropfen Piperidin sowie einige Tropfen absoluten Alkohol zugefügt. Nach dem Verweilen über Nacht in Kältemischung und ein paar Tage bei gew. Temperatur konnte beim Abkühlen kein anderes festes Produkt entdeckt werden als Benzal-Dipiperyl (Schmelzp. 81°),<sup>1)</sup> das in reichlicher Menge entstanden war. Alle Versuche, aus dem Reaktionsprodukt ein anderes festes Produkt zu isolieren, fielen negativ aus (vgl. S. 31).

### *Dimethylcyclopantanondicarbonsäurediäthylester.*

[Formel XXVIII (S. 12 u. Tab. III).]

*Darstellung.* 10 g von dem kanariengelben Kaliumsalz (S. 26) wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und ca. 1 g Zinkstaub zugesetzt. Die Lösung erwärmt sich bis ca. 35°; zugleich begann eine lebhafte schäumende Gasentwicklung, die etwa 15 Min. dauerte. Eine neue Menge, 1—2 g, Zinkstaub rief von neuem die Temperatursteigerung und Gasentwicklung hervor. Die letzten Portionen Zinkstaub, zusammen 8 g, waren ohne Wirkung. Nach ein paar Stunden wurde die Eisessiglösung in Wasser gegossen und der Ester mit abs. Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit sehr verdünnter Sodalösung behandelt und der Ester in gewöhnlicher Weise vom Äther befreit.

0.1532 g Sbst.: 0.3428 g CO<sub>2</sub>, 0.1074 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 60.91, H 7.87.

Gef. » 61.04, » 7.84.

0.2904 g verbrauchten in alkoholischer Lösung 5.40 ccm 0.1108 norm. wässriger NaOH, entspr. 0.53 Mol. NaOH. Endpunkt sehr unscharf.

0.2331 g in Eisessig entfärbten sofort 1.70 ccm 0.6557 norm. Brom-Eisessig, entspr. 0.61 Mol. Brom. Dann in langsamerem Tempo noch 1.05 ccm, zusammen entspr. 0.99 Mol. Bröm.

$$d_4^{20} = 1.0960; n_D^{22.2} = 1.45768; n_D^{20} = 1.45867; M_D = 63.87; M \times n_D^{20} = 373,76.$$

### *Die B-Dicarbonsäure.*

[Formeln XI bzw. XVIII (Tab. I u. II).]

Diese Säure erhält man durch Verseifung ihres Esters (s. oben S. 28) oder durch 6-stündiges Kochen der gelben Natriumverbindung mit 25 %:iger Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> BEILSTEIN, 3. Aufl., IV, 22.

felsäurelösung. Man kann die B-Säure mehrere Tage in dieser Lösung kochen, ohne dass sie sich zersetzt. Die Verseifung geschieht am besten in der Kälte mit nur kleinem Überschuss Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung. Sofort scheidet sich aus der gelbbraun gewordenen Lösung eine beträchtliche Menge des Dikaliumsalzes; nach wenigen Stunden ist die Verseifung vollständig. Auch bei der vorsichtigsten Behandlung in der Kälte wird immer ein Teil verharzt, jedoch viel weniger als beim Kochen mit grösserem Überschuss Alkali. Als Nebenprodukt bildet sich ein schwach saurer Körper mit kräftigem Geruch nach ungesättigten Ketonen.

Die Säure wird am besten aus Chloroform oder aus stark salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert. Die Krystalle enthalten dann Krystallchloroform bzw. Krystallwasser, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt werden. Der Schmelzpunkt nähert sich in den reinsten, getrockneten Präparaten den von PERKIN usw. angegebenen, 180°.<sup>1)</sup>

*Krystallwasserbestimmung.* 0.1928 g der lufttrocknen, aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisierten Säure wogen,  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. 0.1762 g. Gef.: 1.04 Mol. Krystallwasser.

0.1279 g der getrockneten Substanz, in reichlicher Menge Wasser gelöst, neutralisierten 13,56 ccm 0.1000 norm. alkoholischer Kalilauge, entspr. 2.10 Mol. KOH.

Gegen Brom ist die Säure sowohl in Eisessig wie in Schwefelkohlenstofflösung vollständig indifferent; binnen mehrerer Tagen bemerkt man keine Veränderung der Bromfarbe.

Obwohl der mit Sodalösung gewaschene Ester der Säure fast keine Farbe mit Ferrichlorid gibt, entsteht durch Zusatz von Ferrichlorid in Wasserlösung der Säure eine braune (im ersten Augenblick braunviolette) Farbe, die jedoch binnen einigen Minuten verschwindet. (Noch schneller verschwindet die braune Färbung in Alkohollösung.) Durch einen neuen Zusatz  $\text{FeCl}_3$  in die erblasste wässrige Lösung kehrt die Farbe wieder, nicht aber durch Zusatz der B-Dicarbonsäure selbst. Erst, wenn man eine gewisse Menge  $\text{FeCl}_3$  zugesetzt hat, kann man  $\text{FeCl}_3$  in normalem Zustand in der Lösung finden.

Gegen Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung ist die Säure ziemlich beständig. Die violette Farbe erblasst erst allmählich und wird schmutzigbraun.

*Oxydation der B-Säure.* 3.00 g der Säure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und 70 ccm 8 %:iger Sodalösung zugesetzt. Dann wurde aus einer Bürette 4 %:ige Kaliumpermanganatlösung unter Schütteln bei gew. Temperatur zu tropfelt. Die Farbe der ersten Tropfen verschwand langsam, die der folgenden ziemlich schnell. Nach Zusatz von 115 ccm wurde die Abfärbung langsam, nach 118 ccm verschwand die Farbe nicht mehr. Die verbrauchte Menge Kaliumpermanganat entspricht 3.0 At. Sauerstoff. — Die Oxydationsflüssigkeit wurde gekocht, der Manganschlamm abfiltriert, mit Wasser von neuem gekocht und

<sup>1)</sup> Bezuglich des von PERKIN usw. mittels Acetanhydrid dargestellten Anhydriids ist zu bemerken, dass sie dem Anhydrid irrtümlicherweise die Formel  $C_9H_8O_3$  statt der richtigen  $C_9H_8O_4$  geben, und dass auch ihre Verbrennungswerte für diese unrichtige Formel sprechen.

filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden mit Eisessig stark angesäuert, auf ca. 50 ccm eingedampft, über Nacht stehen gelassen und das umgelöste, saure Kaliumsalz (I, 1.50 g) abfiltriert. Dem Filtrat wurde eine konc. Lösung von 4 g Calciumchlorid zugesetzt. Es entstand eine kryst. Fällung (II, 0.35 g), die nach 24 Stunden abfiltriert wurde. Nun wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, durch mehrmaliges Eindampfen auf dem Wasserbade die Essigsäure abgetrieben, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, aus der Lösung das schwerlösliche Calciumsalz (III, 2.75 g) abfiltriert, das Filtrat weiter konzentriert und das abgeschiedene Ca-Salz (IV, ca 3 g, auch Ca- und K-Chlorid) abfiltriert. Aus den Fraktionen I und II wurde Oxalsäure, aus III (und IV)  $\alpha,\alpha$ -Dioxy- $\beta,\beta$ -dimethylglutarsäure (Formel XXX, S. 13 Schmelzp. 85°) isoliert. Aus 3.00 g B-Säure waren entstanden: 1.22 g wasserfreie Oxalsäure, ber. Menge (1 Mol.) = 1.36 g; 2.02 g Dioxydimethylglutarsäure (nach Ca-Salz III 2.52 g), ber. Menge (1 Mol.) = 2.91 g.

Um der  $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$  Gruppe nachzuspüren, wurde ca. 0.5 g in abs. Alkohol gelöst, zuerst mit alkoholischem Natriumäthylatlösung neutralisiert, dann mit kleinem Überschuss vom letzteren und mit ca. 0.3 g Benzaldehyd versetzt,  $\frac{1}{2}$  St. gekocht und über Nacht stehen gelassen. Ausser einer in sehr kleiner Menge gebildeten gelben, sauren Substanz konnten aus dem Produkt nur Benzoesäure und unveränderte B-Säure isoliert zu werden.

### *Dimethylcyclopentanondicarbonsäure.*

(Formel XXIX S. 13.)

Gegen Brom (und Kaliumpermanganat) sehr beständig, nimmt die im vorigen Kapitel beschriebene B-Dicarbonsäure beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig leicht 2 Atome Wasserstoff auf. Um jede Zersetzung zu vermeiden, kühlte man den Reaktionskolben mit kaltem Wasser. Nachdem der Zinkstaub durch Filtrierung entfernt ist, versetzt man die Eisessiglösung mit konc. Salzsäure. Nach dem Verdunsten im Vakuum in der Kälte erhält man die gesättigte Säure als nadelförmige Krystalle, die ziemlich schwer in allen Lösungsmitteln löslich sind. Weil sich die Säure in heissem Wasser (unter Bildung der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ , Schmelzp. 104°) schnell zersetzt, wurde sie durch Lösen in grösserer Menge Alkohol und durch Verdunsten desselben im Vakuum umkristallisiert. Die Säure schmilzt bei schneller Erhitzung bei 143°, wobei sie sich zersetzt.

0.1680 g Sbst.: 0.3320 g  $\text{CO}_2$ , 0.0920 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Ber. C 53.98, H 6.05.

Gef. » 53.91, » 6.13.

0.2035 g neutralisierten 20.30 ccm 0.1000 norm. alkoholische Kalilauge, entspr. 2.00 Mol. KOH.

0.1521 g, in Eisessig gelöst, entfärbten sofort nur 0.8 ccm 0.5139 norm. Brom-Eisessiglösung, entspr. 0.27 Mol. Brom. Dann geht die Entfärbung, mag Natriumacetat anwesend sein oder nicht, sehr langsam vor sich.

Mit  $\text{FeCl}_3$  in Wasserlösung gibt die Säure eine prächtige indigoblaue Färbung.

In soda-alkalischer Lösung erzeugt Kaliumpermanganat zuerst eine grüne Färbung, die sich dann wieder in Violett verwandelt.

*Tricarbonsäuremonoäthylester.*

*A-Säure.*

(Formeln X, XVII, XXIV bzw. XXV.)

Diese Verbindung erhielten PERKIN usw. durch Verseifen der gelben Natriumverbindung mit heißer alkoholischer Kalilauge in Form eines sehr hygroskopischen Kaliumsalzes. Dasselbe Salz erhielt ich durch Stehenlassen der kalten methylalkoholischen Kalilauge, aus der das kanariengelbe Kaliumsalz, S. 26, wegfiltriert worden war. Nach 2—3 Tagen begann eine reichliche Krystallisation des weissen, hygroskopischen Salzes. Es wurde schnell filtriert, mit absolutem Methylalkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Der Kaliumgehalt (als  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bestimmt) schwankte zwischen 25.14 — 28.36 %; ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{K}_2 = 22.58 \%$ , für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{K}_3 = 30.52 \%$ . K. — Nach längerem Stehen an der Luft wird das schwach gelblich weisse Salz kräftig rot gefärbt.

Auch, als ich das kanariengelbe Kaliumsalz, 6.0 g, in alkoholischer Kalilauge (4 g KOH, 2 g Wasser, 30 cm. Äthylalkohol) während 2 Stunden kochen liess, resultierte eine dicke, schwach gelblich weisse Fällung, die, rasch mit abs. Alkohol und Äther gewaschen, vielleicht noch von Äther ein wenig feucht, 8 g wog. Nach dem Behandeln mit Wasser, Salzsäure und Äther (4-mal) und Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser, wurde daraus 3 g A-Säure erhalten.

Die A-Säure löst sich beim Erwärmen langsam in einer kleinen Menge heißen Wassers; die konz. Wasserlösung wie auch die Lösung der Säure in organischen Lösungsmitteln ist kräftig gelb gefärbt. Erst durch Zufügen von Salzsäure in die wässrige Lösung wird diese ganz farblos und die A-Säure scheidet sich kry stallinisch ab.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz die Estersäure bei 161—162° (Zers.).

0.1479 g Sbst.: 0.2886 g  $\text{CO}_2$ , 0.0690 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$ . Ber. C 53.34, H 5.22.  
 Gef. » 53.24, » 5.22.

0.2086 g in Wasserlösung verbrauchten 14.00 ccm 0.1108 norm. NaOH — Lösung, entspr. 2.01 Mol. NaOH.

0.1876 g in Alkohollösung verbrauchten 14.60 ccm 0.1000 norm. alkoh. Kalilauge, entspr. 2.10 Mol. KOH. — Beim Lösen in Alkohol, besonders aber nach Zusatz von einigen Tropfen der alkalischen Titrierflüssigkeit, wurde die Lösung der Säure kräftig gelb gefärbt. Erst als die Lösung nahezu neutralisiert war, verschwand die gelbe Farbe. — Zu der Lösung wurden weitere 19.93 ccm der Titrierflüssigkeit zugesetzt, während einer Stunde auf dem Wasserbade gekocht und die überschüssige Kalilauge mit 19.75 ccm wässriger 0.1030 norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — Lösung, entspr. 20.35 ccm Kalilauge, zurücktitriert. Der Alkaligehalt hatte

sich also, vielleicht infolge des Wasserzusatzes, um 0.42 ccm vermehrt; die Verbindung war gar nicht verseift geworden.

Die Estersäure gibt mit Ferrichlorid in Wasserlösung eine kräftige blauviolette Färbung, die verhältnismässig beständig ist. In ihrer soda-alkalischen Lösung erzeugt Kaliumpermanganat eine tiefgrüne Färbung, die wieder zuerst violett, dann allmählich braun wird.

*Entstehung der B-Säure.* Durch Erhitzen über den Schmelzp. gibt die Estersäure Kohlendioxyd ab. Der zähe Rückstand, der, mit wenig Wasser gerieben, nicht fest wird, gibt, mit Sodalösung, Salzsäure und Äther behandelt, eine saure Verbindung, Schmelzp. 173°, die mit der B-Säure gemischt, keine Schmelzpunktsdepression zeigt, und, aus allen Eigenschaften zu schliessen, mit der B-Säure identisch ist.

Beim Reduzieren der A-Säure mit Zinkstaub-Eisessig erhält man ein dickflüssiges Produkt, das sich unter Brausen in Sodalösung löst und mit Ferrichlorid eine kräftige Violettfärbung gibt. Diese Verbindung ist noch nicht näher untersucht worden.

### Äthylester der Monocarbonsäure $C_8H_{10}O_3$ .

(Formeln XXXIII bzw. XXXIV, Tabelle III.)

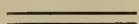
Der Äthylester der Monocarbonsäure  $C_8H_{10}O_3$  wurde dargestellt, um seine optischen Eigenschaften mit denen der anderen Verbindungen zu vergleichen<sup>1)</sup>.

Eine Lösung von 11 g der Säure  $C_8H_{10}O_3$ ; 100 ccm abs. Alkohol und 12 g konc. Schwefelsäure wurde 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, die erkaltete Lösung mit Wasser und verdünnter Sodalösung mehrmals gewaschen, der Ester in Äther genommen und die Ätherlösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Destillieren unter 20 mm Druck, Siedep. 90°, wog die schwach würzig riechende und gelbliche Flüssigkeit 8.1 g. (Aus der Sodalösung wurden 0.6 g der unveresterten Säure zurückgewonnen.)

0.1520 g Sbst.:	0.3658 g $CO_2$ ,	0.1042 g $H_2O$ .
$C_{10}H_{14}O_3$ . Ber.	C 65.90,	H. 7.75.
Gef.	» 65.66,	» 7.67.

$$d_4^{20} = 1.0411; n_D^{17.7} = 1.47309; n_D^{20} = 1.47204; M_D = 48.99; M \times n_D^{20} = 268.14.$$

<sup>1)</sup> Über den Methylester s. A. 419, 210 (1919).





M × n <sub>p</sub> <sup>20</sup> ber. für		Diff. für		Spezif. Diff. f.		NaOH	Brom	FeCl <sub>3</sub> -Reaktion.
Ketof.	Enolf.	Ketof.	Enolf.	Ketof.	Enolf.	Mol.	Mol.	
—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	+
475.79	479.18	+ 9.50	+ 6.11	+ 2.91	+ 1.87			
475.82	479.21	+ 9.47	+ 6.08	+ 2.90	+ 1.86			
—	—	—	—	—	—	0.7–0.9	0.6	+
475.79	479.18	+ 7.71	+ 4.32	+ 2.35	+ 1.31			
475.82	479.21	+ 7.68	+ 4.29	+ 2.34	+ 1.30			
—	—	—	—	—	—	1.9–2.0	1.0	+
437.26	440.65	+ 10.05	+ 6.66	+ 3.37	+ 2.23			
437.29	440.68	+ 10.02	+ 6.65	+ 3.36	+ 2.22			
—	—	—	—	—	—	0	0	—
496.35	—	+ 5.42	—	+ 1.60	—			
496.38	—	+ 5.39	—	+ 1.58	—			
—	—	—	—	—	—	0.04 (Spuren)	(schwach) +	
370.67	374.06	+ 5.19	+ 1.80	+ 2.04	+ 0.71			
370.70	374.09	+ 5.16	+ 1.79	+ 2.02	+ 0.70			
—	—	—	—	—	—	0	0	—
265.55	—	+ 2.59	—	+ 1.42	—			
265.58	—	+ 2.56	—	+ 1.41	—			
—	—	—	—	—	—	1.0	2.0	+
476.99	480.38	+ 2.95	— 0.44	+ 0.90	— 0.13			
—	—	—	—	—	—	0.9–1.0	1.0	+
497.55	500.94	+ 2.60	— 0.79	+ 0.76	— 0.23			
—	—	—	—	—	—	0.5	0.6–1.0	+
371.87	375.26	+ 1.89	— 1.50	+ 0.74	— 0.59			

*Tabelle III.*

Die bicyclischen (und ihnen entsprechenden) Formeln.		Die monocyclischen (u. i. e.) Formeln.		$d_{4}^{20}$	$n_{D}^{20}$	$M_p$ gef.	$M_p$ ber. für Keto- form.	$E\Delta_p$ für Ketof.	$E\Delta_p$ für Enolof.	$M \times n_p^{20}$ gef.	$M \times n_p^{20}$ ber. für Ketof.	Diff. für Ketof.	Specif. Diff. f. Enolof.	NaOH Mol.	Brom Mol.	FeCl <sub>3</sub> - Reaktion
1.	Dar der gelben Na-Yest. entspr. Ester.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & CH \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ C(CO_2Et) & CO \end{cases}$ XXXI.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & C(CO_2Et) = C \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ CH(CO_2Et) & CO \end{cases}$ XXXII.	Gefunden: Ber. f. d. bicycl. F.: * * * monoc. *	1.1465 — —	1.48742 77.89 78.46	81.91 78.85 79.42	— + 4.02 + 3.06 + 1.23 + 0.97 + 3.45 + 2.49 + 1.06 + 0.76	— — —	485.29 475.79 475.82	— 479.18 479.21	+ 9.50 + 6.11 + 2.91 + 1.87 + 9.47 + 6.08 + 2.90 + 1.86	— — —	— — —	— — —	1.0 1.0 +
2.	Dar der braun- entspr. Ester.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & CH \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ C(CO_2Et) & CO \end{cases}$ VIII.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & C(CO_2Et) = C \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ CH(CO_2H) & CO \end{cases}$ XV.	Gef.: Ber. f. d. bicycl. Formel: * * * monoc. *	1.1050 — —	1.48198 77.89 78.46	79.79 78.85 79.42	— + 1.90 + 0.94 + 0.58 + 0.29 + 1.33 + 0.37 + 0.40 + 0.11	— — —	483.50 475.79 475.82	— 479.18 479.21	+ 7.71 + 4.32 + 2.35 + 1.31 + 7.68 + 4.29 + 2.34 + 1.30	— — —	— — —	0.7 - 0.9 0.6	+
3.	Dar durch Me- tathylierung aus d. langen Katal- st. Na-Yest. Ent- steh.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & C(CH_3) \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ C(CO_2Et) & CO \end{cases}$ VII.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & C(CO_2Et) = C \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ C(CH_3)(CO_2Et) & CO \end{cases}$ XIV.	Gef.: Ber. f. d. bicycl. F.: * * * monoc. *	1.1250 — —	1.47458 85.09 83.08	— 82.51 83.08	— + 2.58 + 0.75 + 2.01 + 0.59	— — —	447.31 437.26 437.29	— 440.65 440.68	+ 10.05 + 6.06 + 3.37 + 2.23 + 10.02 + 6.65 + 3.36 + 2.22	— — —	— — —	1.9 - 2.0 1.0	+
4.	Durch Metathes- e der B-Säure	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & CH \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ CH & CO \end{cases}$ IX.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & C(CO_2Et) = C \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ CH_2 & CO \end{cases}$ XVI.	Gef.: Ber. f. d. bicycl. F.: * * * monoc. *	1.1132 — —	1.47853 64.66 62.93	— 62.36 63.89	— + 2.30 + 1.34 + 0.90 + 0.53 + 1.73 + 0.77 + 0.68 + 0.31	— — —	375.86 370.67 370.70	— 374.06 374.09	+ 5.19 + 1.80 + 2.04 + 0.71 + 5.16 + 1.79 + 2.02 + 0.70	— — —	— — —	0.01 Spuren schwach	+
5.	Durch Reaktion des B-Hydroxy-Säure-	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) & CH_2 \\ \diagup & \diagdown \\ CH & CO \end{cases}$ XXXIII.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ C(CO_2Et) = CH & \\ \diagup & \diagdown \\ CH_2 & CO \end{cases}$ XXXIV.	Gef.: Ber. f. d. bicycl. F.: * * * monoc. *	1.0411 — —	1.47204 48.99 46.83	— — —	— + 2.16 + 1.18 + 1.59 + 0.87	— — —	268.14 265.55 265.58	— — —	+ 2.50 + 1.42 + 2.56 + 1.41	— — —	— — —	0 0 0	-
6.	Durch Reaktion des B-Hydroxy-Säure-	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ CH(CO_2Et) & CH \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ CH(CO_2Et) & CO \end{cases}$ XXXV.		Gef.: Ber.:	1.1202 —	1.46203 78.93	80.56 79.89	— + 1.63 + 0.67 + 0.50 + 0.20	— —	479.94 476.99	— 480.38	+ 2.95 - 0.44 + 0.90 - 0.13	— — —	— — —	1.0 2.0	+
7.	(D. R. aus 3., Durch Reduktion)	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ CH(CO_2Et) \cdot C(CH_3) & CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ CH(CO_2Et) & CO \end{cases}$ XXXVI.	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ CH(CO_2Et) & CH \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ C(CH_3)(CO_2Et) & CO \end{cases}$ XXXVII.	Gef.: Ber.:	1.1189 —	1.46155 83.55	84.03 84.51	— + 0.48 - 0.48 + 0.14 - 0.14	— —	500.15 497.55	— 500.94	+ 2.60 - 0.79 + 0.76 - 0.23	— — —	— — —	0.9 - 1.0 1.0	+
8.	(D. R. aus 2.)	$(CH_3)_2 C \begin{cases} \diagdown & \diagup \\ CH(CO_2Et) & CH \cdot CO_2Et \\ \diagup & \diagdown \\ CH_2 & CO \end{cases}$ XXVIII.		Gef.: Ber.:	1.0960 —	1.45867 63.40	63.87 64.36	— + 0.47 - 0.49 + 0.18 - 0.19	— —	373.76 371.87	— 375.26	+ 1.80 - 1.50 + 0.74 - 0.59	— — —	— — —	0.5 0.6 - 1.0	+

# Ein Satz über völlig stetige geschlossene Kurven

von

E. STENFORS.

(Am 25. september 1922 von E. Lindelöf und J. Lindeberg mitgeteilt.)

Während des fünften skandinavischen Mathematikerkongresses in Helsingfors im Juli 1922 hat Herr Prof. C. JUEL in einem Gespräch mir die Vermutung ausgesprochen, dass *eine völlig stetige geschlossene Kurve ohne andere Singularitäten<sup>1)</sup> als Wendepunkte in endlicher Zahl eine Kurve dritter Ordnung sei*. Es ist mir gelungen für diesen Satz einen Beweis auszufinden, den ich im folgenden entwickeln werde. Für die nötigen Vorkenntnisse zum Verständniss desselben weise ich hin auf die vortreffliche Arbeit von C. JUEL: *Einleitung in die Theorie der ebenen Elementarkurven* (Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7. Raekke, naturv. og mathem. Afd. XI. 2, S. 113—166.)

Wie von dem genannten Verfasser a. a. O. S. 131 gezeigt worden ist, muss eine Kurve der angegebenen Art notwendigerweise eine Elementarkurve sein, d. h. eine Kurve, die aus einer endlichen Zahl von Elementarbögen (Konvexbögen) zusammengesetzt ist. Daraus folgt, dass sie endlicher Ordnung ist. Ist diese  $n$ , so gibt es bekanntlich Tangenten<sup>2)</sup>, die ausser dem Berührungs punkte  $n-2$  Punkte mit der Kurve gemein haben, und da die betreffende Kurve keine Doppeltangenten, Spitzen und Winkelpunkte hat, gilt dies von jeder Tangente derselben. Um die Ordnung der Kurve zu bestimmen, brauchen wir also nur die

<sup>1)</sup> Doppelpunkte, Spitzen, Winkelpunkte und Doppeltangenten sind also nicht vorhanden.

<sup>2)</sup> Im Falle des Vorfindens von Spitzen oder Winkelpunkten können diese auch sogenannte uneigentliche Tangenten sein.

Zahl der Schnittpunkte der Kurve mit einer einzigen Tangente festzustellen.

Zu dem Ende fassen wir eine bewegliche Gerade ins Auge, die Punkte mit der Kurve gemein hat, und vergleichen die Reihenfolgen der gemeinsamen Punkte auf der Kurve und auf der Geraden mit einander. Wir lassen zuerst die Gerade die Kurve in einem Punkte B berühren, legen einen bestimmten Sinn, den wir »positiv« nennen, — der entgegengesetzte soll »negativ« heißen — auf der Kurve fest, und bezeichnen die Schnittpunkte von B aus in diesem Sinne aufgezählt mit  $A_1, A_2, \dots, A_{n-2}$ . Auch auf der Tangente wollen wir zwischen einem positiven und negativen Sinne unterscheiden und einen Sinn positiv nennen, wenn ein Punkt, der auf der Tangente sich in diesem Sinne bewegt, beim Überschreiten des Berührungs punktes dieselbe Bewegungsrichtung hat wie ein auf der Kurve im positiven Sinne laufender Punkt. Bewegt sich der Punkt B auf der Kurve, so bleibt die Reihenfolge der Schnittpunkte sowohl auf der Kurve als auf der Geraden unverändert, weil keine zwei derselben zusammenfallen können. Ferner fällt B nur in den Wendepunkten mit einem der Schnittpunkte zusammen, und wenn B sich von einer Anfangslage stetig in einem bestimmten Sinne bewegt, ist der erste Schnittpunkt, den er begegnet, der in diesem Sinne nächstliegende, weil die Punkte beim Zusammenfallen ungleichsinnig laufen. Beim positiven Umlaufe trifft der Punkt B somit die Punkte  $A_1, A_2, \dots, A_{n-2}$  in der angegebenen Reihenfolge. Daraus folgt, dass die zu vergleichenden Reihenfolgen auf der Kurve und Tangente identisch sind<sup>1)</sup>.

Besonders soll hervorgehoben werden, dass die betrachteten Reihenfolgen der Sinn inbegriffen übereinstimmen, denn beim positiven Umlaufe der Kurve überschreitet der Punkt B die Schnittpunkte auch auf der Tangente im positiven Sinne. Berücksichtigt man noch, dass gemäss unserer Definition des positiven Sinnes auf der Tangente, der neue Schnittpunkt  $B'$ , welcher von B ausgeht, wenn dieser stillstehen bleibt und die Gerade sich um ihn zu drehen beginnt, auf der Geraden denselben Bewegungssinn wie auf der Kurve einnimmt, so kann man schliessen, dass bei einer genügend kleiner Drehung<sup>2)</sup> die Identität der betrachteten Reihenfolgen nicht verloren geht.

<sup>1)</sup> Der Berührungs punkt wird hier mitgezählt.

<sup>2)</sup> Die Drehung ist genügend klein, wenn die Gerade in keiner Lage die Kurve berührt, weil die betreffenden Reihenfolgen nur beim Überschreiten einer solchen Lage sich ändern können.

Weil die Kurve keine Doppeltangenten besitzt, können wir uns die Punkte B und B' so nahe an einander gelegen denken, dass keine Gerade, die den kleinen Bogen BB' in zwei Punkten schneidet, die Kurve berührt. Auf einer solchen Geraden ist die besprochene Reihenfolge dieselbe wie auf der Kurve, weil sie durch eine im obigen Sinne genügend kleine Drehung der Tangente in einem Schnittpunkte erhalten wird. Die Identität der betrachteten Reihenfolgen wird also nicht zerstört, wenn eine Tangente des Bogens BB' in eine Sekante desselben übergeht, oder allgemeiner ausgedrückt, wenn auf einer beweglichen Geraden, nachdem sie die Kurve berührt hat, zwei neue Schnittpunkte auftreten. Bei umgekehrter Bewegung der Geraden fallen diese zwei Schnittpunkte im Momente der Berührung zusammen um in nächsten Momenten zu verschwinden, die Reihenfolge der übrigen Schnittpunkte bleibt aber sowohl auf der Kurve wie auf der Geraden unverändert. Weil keine weiteren Möglichkeiten zur Vernichtung der Identität der betrachteten Reihenfolgen vorhanden sind, erhalten wir den Satz: *Die Reihenfolge der Punkte, welche die Kurve mit einer Geraden gemein hat, ist auf der Kurve dieselbe wie auf der Geraden.*

Ferner betrachten wir die Bewegung der Schnittpunkte der Kurve mit ihrer Tangente, indem wir den Berührungs punkt B in einem bestimmten Sinne, die positiv sei, laufen lassen. Da er nirgendwo die Kurve selbst überschreitet, behält jeder Schnittpunkt seinen Bewegungssinn wenigstens solange bei, bis die Tangente in einem Wendepunkte ihren Drehungssinn umtauscht. In diesem Momente aber wird der Bewegungssinn aller anderen Schnittpunkte umgekehrt als desjenigen, welcher im Wendepunkte mit B zusammenfällt und beim Überschreiten desselben seinen negativen Bewegungssinn beibehält. Daraus ergibt sich zunächst, dass die dem Berührungs punkte in beiden Sinnen nächstliegenden Schnittpunkte sich immer in demselben Sinne bewegen, die dem Bewegungssinne des Berührungs punktes entgegengesetzt ist. Solange also der Punkt B sich auf einem Elementar bogen  $\beta$  im positiven Sinne bewegt, läuft der in diesem Sinne erste Punkt A<sub>1</sub> im negativen Sinne. Sobald aber B den ersten Wendepunkt überschreitet, wird der Bewegungssinn von A<sub>2</sub> negativ. Folglich bewegt sich A<sub>2</sub> im positiven Sinne, solange B auf  $\beta$  sich befindet. Wenn B den zweiten Wendepunkt überschreitet, geht der Bewegungssinn des Punktes A<sub>3</sub> nach zweimaliger Umtauschung in den negativen über. Also bewegt er sich im negativen Sinne, solange B sich auf  $\beta$  befindet. Durch Fortsetzung dieser Schlüsse sieht man, dass die Schnittpunkte

mit unpaarer Ordnungszahl sich im negativen, diejenigen mit paarer Ordnungszahl im positiven Sinne bewegen. Berücksichtigt man noch, dass  $A_{n-2}$  sich im negativen Sinne bewegen muss<sup>1)</sup>, kann man dieses Ergebniss auch folgendermassen ausdrücken: *Wenn der Berührungs-punkt einer Tangente und mit ihm die übrigen gemeinsamen Punkte der Kurve und Tangente sich auf der Kurve bewegen, ist der Bewegungs-sinn jedes Punktes dem Bewegungssinne der Nachbarpunkte entgegen-setzt.*

Lassen wir nun den Berührungs-punkt B in einem Momente still-stehen bleiben, die Gerade aber sich den Drehungssinn beibehaltend um B drehen, so wird die Stelle des beweglichen Berührungs-punktes von einem neuen Schnittpunkte B' vertreten, die von B aus im posi-tiven Sinne sich bewegt, sonst unterzieht sich beim Beginn der Drehung die Bewegung der Schnittpunkte keiner Veränderung. Wenigstens so-lange die betrachtete Gerade sich in der unmittelbaren Nähe der Tan-gente befindet, laufen so mit je zwei Nachbarpunkten ungleichsinnig. Die begrenzende Bedingung in diesem Satze kann aber leicht abgeschafft werden, wie bald gezeigt wird.

Paare gleichsinnig laufender Nachbarpunkte können bei der bespro-chenen Drehung nur derart entstehen, dass zwischen zwei Nachbar-punkten C und D, die von einander entweichen<sup>2)</sup>, ein Berührungs-punkt A auftritt, welcher bei der Weiterdrehung sich in zwei ungleichsinnig laufende Schnittpunkte E und F zerspalten. Es entstehen also gleich-zeitig zwei Paare gleichsinnig laufender Nachbarpunkte. Sie seien C, E und D, F. Wenigstens einer der beiden Bogen AC und AD enthält den Punkt B nicht. Wir nehmen an, dass AC diese Eigenschaft hat. Dann werden die Punkte C und E in einem dem Berührungs-momente unmittelbar nachfolgenden Momente von den Punkten B und F auf der Kurve nicht getrennt. Nach dem Satze über die Reihenfolge der Schnittpunkte gilt dies auch von der Anordnung dieser Punkte auf der Geraden. Durch eine kollineare Transformation können wir daher immer bewirken, dass die Punkte C und E in dem betrachteten Mo-mente auf der endlichen Strecke BF liegen. Lässt man nun von die-sem Moment ab die Gerade ihre Drehung um F im ursprünglichen Sinne fortsetzen, so wird der Bewegungssinn der beiden Punkte C und

<sup>1)</sup> Dies zeigt, dass  $n-2$  und somit auch  $n$  unpaar sein muss. Für diesen Satz sowie den obigen Beweis vgl. C. JUEL, a. a. O. S. 132.

<sup>2)</sup> D. h. sich so bewegen, dass der zwischen liegende Bogen, welcher von beweglichen Schnittpunkten frei ist, zunimmt.

E umgekehrt<sup>1)</sup>), und sie werden wieder gleichsinnig laufen. Da aber die Gerade sich jetzt in der unmittelbaren Nähe der Tangente im Punkte F befindet, ist dies ausgeschlossen. Es gilt also ganz allgemein: *Dreht sich eine Gerade um einen Punkt der Kurve, so laufen je zwei aufeinanderfolgende bewegliche Schnittpunkte ungleichsinnig.*

Mit den oben gelieferten Hilfsmitteln gerüstet sind wir jetzt im Stande die Ordnung der Kurve zu bestimmen. Wir gehen von einer Geraden aus die ohne die Kurve zu berühren drei oder mehrere Punkte mit ihr gemein hat. Diesen entnehmen wir drei aufeinanderfolgende, die wir mit A, B, C bezeichnen. Wird die Gerade um B gedreht, so laufen A und C ungleichsinnig. Den Drehungssinn wollen wir dergestalt wählen, dass der B enthaltende Bogen AC zunimmt. Auf diesem Bogen können keine neuen Schnittpunkte auftreten, weil dadurch Paare gleichsinnig laufender Nachbarpunkte entstehen würden. Er bleibt also, von B abgesehen, snittpunktsfrei, wenigstens solange keiner der Punkte A und C mit einem ihm entgegen laufenden Punkte zusammenfällt und verschwindet. Geschieht dies aber z. B. mit A, — beide können nicht gleichzeitig verschwinden weil die Doppeltangenten fehlen — so wird die Stelle desselben von dem ihm nächstliegenden gleichsinnig laufenden Punkten, den wir wieder mit A bezeichnen wollen, vertreten, und die Lage ist also wieder dieselbe wie die ursprüngliche nur mit dem Unterschiede, dass der B enthaltende Bogen AC jetzt grösser ist. Dreht sich die Gerade weiter, so wiederholen sich diese Erscheinungen, bis zuletzt die Punkte A und C in einem Berührungs punkte zusammenfallen. Dann macht der genannte Bogen die ganze Kurve aus, mit der die betrachtete Gerade also ausser dem Berührungs punkte nur den Punkt B gemein hat. *Folglich ist die Ordnung der Kurve drei.*

<sup>1)</sup> Wenn nämlich ein Schnittpunkt A einer Geraden mit einem Bogen  $\beta$  in einem bestimmten Sinne läuft, während die Gerade um einen Punkt B in einem bestimmten Sinne gedreht wird, und die Gerade in einem Momente ihre Drehung im ursprünglichen Sinne um einen neuen Punkt C fortzusetzen beginnt, so wird der Bewegungssinn des Punktes A umgekehrt oder beibehalten je nachdem A sich auf der endlichen oder unendlichen Strecke BC befindet.





Einige Bestimmungen des Gehaltes der atmosphärischen  
 Niederschläge an Stickstoffverbindungen, ausgeführt  
 in Storkyrö (Finnland) 1921—22

von

F. V. FINNBERG.

(Am 23. Oktober 1922 durch O. V. Johansson und R. Witting mitgeteilt).

Über den Gehalt des Niederschlags an Stickstoffverbindungen scheinen für höhere nördliche Breiten keine Messungen veröffentlicht worden zu sein. An dem Institut für Meeresforschung in Helsingfors (Vorsteher Professor R. WITTING) hat darum der chemische Abteilungsvorsteher Dr. K. BUCH im Sommer 1921 einige diesbezügliche Messungen in Helsingfors angefangen. Um Vergleichswerte aus dem Inneren Finnlands zu bekommen, habe ich in Storkyro (Breite  $63^{\circ} 0'$  N, Länge  $22^{\circ} 19'$  E v. Gr.) zeitweise während Juli 1921 — April 1922 auch solche Bestimmungen ausgeführt. Den Herren Prof. WITTING und Dr. BUCH habe ich meinen besten Dank für die freundliche Unterstützung meiner Arbeiten zu bezeugen. Sie haben sowohl Instrumente geliehen als wertvolle Anweisungen geliefert.

Der Beobachtungsort liegt 40—50 km weit von der Küste des Botnischen Meerbusens, etwa 50 km ESE von der nächsten Stadt, Wasa. Störende industrielle Anlagen gibt es in weiter Erfernung nicht, und die Eisenbahn 3 km nach S zu wird von nur etwa 8 Zügen täglich befahren.

Zum Aufsammeln des Regenwassers dienten 3 Porzellanschalen. Nach einigen Vorversuchen erwies es sich am vorteilhaftesten, um Verunreinigung zu vermeiden, die Schalen auf ein 80 cm hohes Gestell auf dem Dache eines Vorbaus meiner Wohnung auszustellen. Die Schneeproben wurden teils mit diesen Schalen, teils von Brettern, teils von

der Schneekruste im Frühling genügend weit von Wohnhäusern gesammelt. Der Schnee wurde in Glastöpfen bei Zimmertemperatur geschmolzen, wobei in folge der beträchtlichen Dauer des Schmelzens der Stickstoffgehalt möglicherweise zunahm. Der Rauhreif wurde nur einmal untersucht; die Probe wurde von einer Birke auf eine Papp scheibe abgeschüttelt.

In den so erhaltenen Proben des Niederschlags wurde der Gehalt an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), salpetriger Säure ( $\text{HNO}_2$ ) und Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) bestimmt. Das Verfahren war dabei folgendes:

Für die Bestimmung des Ammoniakgehaltes habe ich das Nessler reagens angewandt<sup>1)</sup> und nach der Vorschrift von RINGER und KLINGEN hergestellt. Um  $\text{HNO}_2$  zu messen, kam das Reagens von GRIESS ILLOVAYS<sup>2)</sup> zur Verwendung. Von beiden Reagenzien wurden 2 cm<sup>3</sup> pro 100 cm<sup>3</sup> Niederschlagswasser verwertet. Die Intensität der Farbe wurde mittels eines WOLFF'schen Kolorimeters mit Standardlösungen verglichen und so der Gehalt an diesen Stickstoffverbindungen erhalten. Als Vergleichslösungen bei den Ammoniakbestimmungen dienten 8 verschiedene Lösungen von Ammoniumchlorid in destilliertem Wasser, nämlich mit bzw. 2, 5, 10, 15, 24, 32, 40 und 64 mal 0.025 mgr. pro Liter. Bei der Bestimmung der salpetrigen Säure wurde nach der Anweisung ASCHAN's<sup>3)</sup> eine Lösung von 0.01 g pro Liter Silbernitrat angewandt, woraus 10 Standardlösungen mit 2.5, 6, 10, 12.5, 18.5, 25, 37, 50, 62 bzw. 85 mal 0.01 mgr. pro Liter verfertigt wurden.

Das  $\text{HNO}_3$  wurde nicht direkt, sondern auf folgendem Umwege bestimmt. Man reduziert die Stickstoffoxyde  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu Ammoniak, destilliert über, bestimmt den gesamten Stickstoff als Ammoniak und erhält durch Abziehen des  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NH}_3$  daraus  $\text{HNO}_3$ . Für die Reduktion habe ich nach dem Vorschlag Dr. BUCHS die Metallegierung »Devarda« benutzt. Eine kleine Menge hiervon wurde mir gütigst zur Verfügung gestellt. Dieser Reduktionsstoff wird dem zu untersuchenden Wasser zugeführt, ausserdem ein wenig Magnesiumoxyd, um Alkalität zu erreichen. Die Mischung wird bis zum Kochen erwärmt und

<sup>1)</sup> Vgl. WITTING, R. Zur Methodik der Bestimmung von geringen Ammoniakmengen mit besonderer Berücksichtigung der Meerwasseranalysen. Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar. Bd. LVI, 1913—14, Afd. A. N:o 15, S. 7.

<sup>2)</sup> Vgl. TREADWELL, W. D. Kurzes Lehrbuch der Analyt. Chemie, 1921, Bd. II, S. 296.

<sup>3)</sup> ASCHAN, O. Kort handledning i kemisk analys av dricksvatten, 1890, S. 62.

während einer Stunde bei beinahe  $100^{\circ}\text{C}$  gehalten. Dann destilliert man alles Ammoniak mit etwa  $\frac{2}{3}$  von der im Kolben befindlichen Wassermenge über. Das Destillationsprodukt wird mit  $\text{NH}_3$ -freiem Wasser zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt, und der Stickstoff wird als Ammoniak bestimmt. Weil diese Destillation mit den einfachen Hilfsmitteln, die auf dem Lande vorhanden waren, sich nur mit Schwierigkeit ausführen lässt, wurden blos Schneeproben im Frühjahr in dieser Beziehung untersucht.

Die Reagenzien hatte ich von der Firma Kahlbaum, Berlin bestellt, die erforderlichen Abkühlungsrohre, Kjeldahl-Kolben u. a. Apparate von der Firma Warmbrunn-Quilitz & C:o. Einige Reagenzien und auch ein Teil der Zylinder erwiesen sich als unbrauchbar. Das Kolorimeter hatte das Institut für Meeresforschung mir gütigst geliehen, den Niederschlagsmesser bekam ich von der Meteorologischen Zentralanstalt, einen registrierenden Regenmesser Hellmanns stellte mir wiederum das Hydrographische Bureau zur Verfügung.

Einige Ergebnisse dieser Bestimmungen seien hier in der beigefügten Tabelle kurz vorgeführt. Der Ammoniakgehalt zeigt grosse Schwankungen zwischen 116 in der Probe N:o 64 und  $2 \times 10^{-5}$  gr. in N:o 36. Teilweise scheint man diese Schwankungen auf die Reinigung durch fortgesetzten Regen zurückführen zu können. So finden wir z. B. im Anfang des grossen Regens am 11.—13. Juli (59 mm Niederschlag) ziemlich hohe Werte, von 0.7 (N:o 1) bzw. 0.4 (2) mg pro l., aber spätere Proben vom 13. u. 14. Juli (3—8) geben nur 0.1—0.2 mg. Die Schwankungen in diesen Zahlen können möglicherweise einigen am 12. Juli über Finnland hinziehenden Gewittern zugeschrieben werden (u. a. im N von Storkyro). Nach einer trockenen Periode (19.—22. Juli ganz trocken) steigt der Gehalt am 24. Juli (9) auf 0.54 mg, aber im Anfang eines zweiten grossen Regens am Ende des Monats sinkt er auf 0.34 (N:o 10), ja auf 0.14 (N:o 13). Als sich am Nachmittag Ferngewitter einstellten, steigt der Gehalt aufs neue vorübergehend bis 0.52 mg.

Nach einer verhältnismässig trockenen Zwischenzeit findet man am 7. Sept. (N:o 17) und noch am 12. (N:o 18) sehr hohe Beträge, von 1.0 bis 0.9 mg, aber in dem reichlichen Gewitterregen am 13. Sept. sinkt der Gehalt bis auf 0.1 mg (20). Durch die Gewitter und beim Abnehmen des Regens steigt der Gehalt in den folgenden 2 Tagen (21. u. 22.) wiederum auf 0.6 mg. Häufig findet man beim selben Regen in dem zuerst fallenden Wasser einen höheren Gehalt als im später

fallenden (z. B. 23—24, 25—26, 32—33, 35—36, 65—66). Der Gehalt kann aber auch sehr konstant bleiben (z. B. 10—12, 51—54), ja es kommt eine schwer verständliche Zunahme vor, besonders gross zwischen 24 u. 25 bzw. 43 u. 44. In einigen Fällen (wie 24—25, 27—28, 34—35) könnte es scheinen, als hätte eine Veränderung der Windrichtung von S nach N die Zunahme verursacht. Eine allgemeine Zusammenstellung nach der Windrichtung (46 Werte) hat keinen solchen Zusammenhang mit der Windrichtung ergeben, vielmehr das Gegenteil, für N-Winde nämlich im Mittel 0.38 mg, für S 0.46, E = 0.55 und für W = 0.45.

Den grössten Ammoniakgehalt fand ich am 27. April mit 1.16 mg pro l (N:o 64) nach einer langen Trockenperiode (7 Tage ganz ohne Niederschlag). Am 3. April (55) war aber im Laufe von 3 Tagen mit kleinen Schneefällen der Gehalt beinahe zu derselben Höhe angestiegen, von 0.4 auf 1.1. Der dritte Fall mit wenigstens 1.0 mg am 7. Sept. (N:o 17) traf, wie schon erwähnt, nach einigen trockenen Tagen ein. Die kleinsten Werte, von 0.02 (36) bis 0.15 mg, kamen mehrmals und vornehmlich bei grossen Regenfällen vor. Überhaupt gaben die grossen Regenproben kleinere Ammoniakwerte als die kleinen, z. B. die 7 grössten mit einer Menge > 10.0 mm im Mittel nur 0.29 mg, die 7 kleinsten mit  $\leq 1.0$  mm wiederum 0.52 mg.

Im März 1922 wurden Schneeproben hauptsächlich von der Schneekruste eingesammelt. Vergleicht man die Proben 44—49, so findet man, dass der Ammoniakgehalt der Schneekruste fortwährend abnimmt; vielleicht findet eine Oxydation statt (vgl. die Zunahme der Nitrate).

Am 7. April wurden 4 Proben (58—61) aus verschiedenen Tiefen der Schneedecke untersucht und ergaben:

April	Probe	Tiefe	NH <sub>3</sub>			HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	Summe von N in mg pro 100 l
			in mg pro 100 l	in mg pro 100 l	in mg pro 100 l			
7	58	0—3 cm	60	0.3	18	54		
»	59	3—13	13	0.5	11	12		
»	60	13—19	41	1.4	33	41		
»	61	19—24	60	0.2	—	—		
10	63	▽	102	8.0	215	134		

In der Oberflächenschicht war also NH<sub>3</sub> in ungefähr derselben Menge wie in dem am selben Tage frisch gefallenen ☀\* -Gemische (0.54 mg, vgl. N:o 57) vorhanden. Etwas tiefer ist der Gehalt viel kleiner (59 gibt 0.13 mg), aber noch tiefer, bei 13—19 cm, gab eine

Schneekruste, gebildet am 31. März, 0.41 mg pro l, und in der Bodenschicht wurde wiederum derselbe Wert (0.60) wie an der Oberfläche gefunden. Diese Bodenschicht unter der Kruste hatte aber 3 Tage früher (vgl. N:o 56) nur 0.18 gegeben.

Als mittlere Monatsmengen des Ammoniakgehaltes in mg pro 100 l erhält man (mit Rücksicht auf die verschiedene Grösse der Proben):

	NH <sub>3</sub>		NH <sub>3</sub>
Juli .....	29	Nov. ....	34
Sept. ....	35	März .....	64
Okt. ....	34	April .....	39
		Mittel	39

Eine jährliche Periode ist in diesen Werten kaum zu finden. Der grössere Wert im März kann teils auf den wenigen Beobachtungen, teils auf den geringen Schneemengen beruhen. Nimmt man an, dass in den übrigen Monaten des Jahres etwa dieselbe Konzentration vorkomme, so wäre das Jahresmittel des Ammoniakgehaltes etwa 0.4 mg pro l. Dies würde bei einer jährlichen Niederschlagsmenge von etwa 550 mm 1.8 kg Stickstoff pro ha ergeben oder ebenso viel wie 13 kg Kalisalpeter. Der gefundene mittlere Gehalt an Ammoniak (40 mgr pro 100 l) stimmt annäherungsweise mit den Ergebnissen in anderen Ländern überein. So wurde im Elsass 52 mg gefunden, in Schottland auf dem Lande 53 und nach Posnjakow<sup>1)</sup> in S-Russland für Regen 80, für Schnee 50 mg pro 100 l. Nach anderen Ergebnissen wäre Schnee viel reicher an Ammoniak als Regen<sup>2)</sup>. Obige Zahlen geben keine deutlichen Unterschiede an.

Salpetrige Säure kommt nach den hier angeführten Zahlen im Mittel in den Menge 1.2 mg pro 100 l vor. Für Canterbury in Australien fand ANDERSON<sup>3)</sup> 0.8 mg, aber in England und Schottland hat man (auf dem Lande) 15 mg pro 100 l gefunden. Eine jährliche Periode kann man kaum aus den obigen Zahlen ableiten. Der grössere Wert (2.6 mg) für November beruht ganz auf der abweichenden grossen Zahl 12.0 in N:o 40. Sowohl dieser Wert als 2 andere grosse Werte, 8.0 in N:o 63

<sup>1)</sup> POSNJAKOW, Журналъ опытной агрономии (Russisches Journal für experimentelle Landwirtschaft), 1904, S. 740—788.

<sup>2)</sup> HANN J. Lehrbuch der Meteorologie. Leipzig 1915, S. 309.

<sup>3)</sup> ANDERSON V. G. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society. 1915, B. 46, S. 99.

für Rauhfrost und 3.8 in № 1, wurden durch Wiederholung der Proben bestätigt. Die von mir im Oktober 1921 gefundenen Werte 0.5 bis 1.3 mg pro 100 l sind nur wenig grösser als die von Dr. BUCH in demselben Monat in Helsingfors erhaltenen 0.0 bis 0.6 mg.

Die wenigen Bestimmungen des Gehaltes an Salpetersäure liefern sehr schwankende Werte, 7 bis 263 mg pro 100 l. Als Mittel von 10 Proben von Neuschnee oder Regen bekommt man 68 mg, für Ammoniak gleichzeitig 55 mg. BOUSSINGAULT<sup>1)</sup> fand im Elsass für Regen 18, für Schnee 43, LAWES et GILBERT in England (Rothamstead) 42, POSNJAKOW in Novorossisk 80 mg, MÜNZ und LAINE<sup>1)</sup> in Proben aus hohen südlichen Breiten 10—30 mg pro l.

---

<sup>1)</sup> Meteor. Zeitschrift, 1911, S. 273.

## Die Beobachtungen über Stickstoffverbindungen im Niederschlag.

Nr.	Tag	Zeit	Wind	Menge mm	NH <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	Total NH <sub>3</sub>
					in mg pro 100 l	in mg pro 100 m <sup>2</sup>	in mg pro 100 m <sup>2</sup>
J u l i 1 9 2 1							
1	11	2.30—4.30 p	SW 1	2.6 ☽	68	4.6	177
2	11	4.30—8.10 p	N 2	4.0 »	41	0.7	164
3	12—13	6 p—8 a	N 3	7.4 »	6	—	45
4	13	8 a—1 p	N 3	3.9 »	12	1.4	47
5	»	1—3.50 p	N 4	1.5 »	18	0.7	27
6	»	3.50—12 p	N 2	3.2 »	23	—	74
7	14	0—3 a	N 6	3.3 »	13	0.8	43
8	14	3—7 a	N 6	2.3 »	25	1.5	58
9	24	2.40—5.30 p	SW 1—3	2.1 »	54	1.8	113
10	30	4—9.30 a	SE 3	9.1 »	34	0.9	310
11	»	9.30 a—1.30 p	SE 3	10.7 »	31	0.9	332
12	»	1.30—3 p	SE 3	4.2 » T	31	0.8	130
13	»	3—6 p	SE 1—3	6.7 »	14	0.6	94
14	»	6—10 p	— 0	1.1 »	34	—	38
15	»	10—11.15 p	— 0	5.1 »	52	1.5	265
16	30—31	11.45 p—8.30 a	NW 2	9.8 »	33	1.4	323
Summe . . . . .					77.0	489	17.6
Mittel . . . . .					4.8	31	1.3 (29 pro mm)
S e p t e m b e r 1 9 2 1							
17	7	5.30—7.20 a	SE 1	3.5 ☽	100	2.7	350
18	12	9.50 a—3 p	SW 4	2.7 »	90	0.1	243
19	13	6.10—7 p	— 0	7.3 » □	36	0.8	263
20	13—14	7 p—7 a	— 0	18.8 » □	12	0.3	226
21	15	7—11 a	— 0	5.3 » ≡	33	0.7	175
22	16	— 7 a	— 0	1.6 »	59	1.2	95
23	22—23	11.30 p—7 a	W 3	6.5 » ≡	24	1.6	156
24	28	7.40—8.50 p	SW 1—5	4.4 »	12	0.3	53
25	29	9—11.10 p	N 5—7	2.2 »	88	0.6	194
26	29—30	11.10 p—7 a	N 2	2.5 »	75	0.6	186
Summe . . . . .					54.8	529	8.9
Mittel . . . . .					5.5	53	0.9 (35 pro mm)
O k t o b e r 1 9 2 1							
27	3	—5.30 p	SE 1	8.5 ☽ ✕	40	0.8	340
28	4	— 7 a	N 5	23.9 ☽ ✕	48	1.2	1147
29	14	— 9 p	S 3	13.5 »	25	1.0	338
30	19	— 9 p	SE 0—1	5.3 » ≡	33	0.8	175
31	22	— 9 p	N 5	9.1 » ✕ ≡	15	0.7	136
32	31	9 a—2 p	E 1	1.3 ✕ △	33	1.6	43
33	31	2—9 p	E 3	4.7 ✕	15	0.7	70
Summe . . . . .					66.3	209	6.8
Mittel . . . . .					9.5	30	1.0 (34 pro mm)

N:o	Tag	Zeit	Wind	Menge mm	NH <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	Total NH <sub>3</sub>
					in mg pro 100 l	in mg pro 100 m <sup>2</sup>	in mg pro 100 m <sup>2</sup>
November 1921							
34	1	7 a—2 p	S 1	5.5	● *	21	0.7
35	2	—7 a	N 3	»	★	41	0.8
36	2	7 a—2 p	N 5	12.6	»	2	—
37	2	2—5 p	N 5	»	»	28	0.9
38	2—3	5 p—7 a	N 3	»	»	60	1.2
39	14	8.45 a—9 p	E 1	2.9	»	21	—
40	15—16	9.20 p—7 a	S 1	4.1	»	48	15.0
41	27	—9 p	W 1	0.5	»	49	—
42	27—28	—7 a	— 0	2.7	»	62	0.6
Summe	· · · · ·	· · · · ·		28.3	· ·	332	19.2
Mittel	· · · · ·	· · · · ·		—	· ·	37	3.2 (34 pro mm)

N:o	Tag	Zeit	Wind	Menge mm	NH <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	Die ganze Menge von N in mg pro 100 m <sup>2</sup>
					in mg pro 100 l	in mg pro 100 m <sup>2</sup>	Total NH <sub>3</sub> in mg pro 100 m <sup>2</sup>	
März 1922								
43	18	10 a—6 p	SE 1	0.2	*	30	0.8	6
44	18—19	6 p—10 a	SE 1	2.6	»	98	1.4	255
45 <sup>1)</sup>	20	5 p	(am 18.—19. gefallen)	1	☒	41	1.0	30
46	21	5 p	gefallen)	»	»	45	2.0	—
47	22	11 p	SW 2—3	0.8	*	32	1.7	178
48	23	5 p	d. 18.—19., 22 gef.	1	☒	18	0.3	—
49	24	9 a	Schneekruste	»	8	0.3	—	—
50	24	5 p	»	15	1.8	93	—	—
51	26	—5 p	E 2—3	1.0	*	54	1.0	54
52	27	—5 p	NW 1	0.1	*	50	0.8	37
53 <sup>1)</sup>	28	—5 p	NE 2	0.5	≡	50	1.2	25
54	31	—9 a	S 1	1.3	*	44	0.6	70
Summe von 7 Proben	· · · · ·	· · · · ·		6.5	· ·	344	6.1	133
Mittel	· · · · ·	· · · · ·		—	· ·	49	0.9	416 (64 u. 67 pro mm)

April 1922								
55	3	2—3 p	SE 1	0.6	● *	110	1.8	148
56 <sup>1)</sup>	4	10 a	—	—	☒	(18)	—	(15)
57	7	7 a	NE 1	11.9	● *	54	1.8	7
62	8	8 a	W 1	7.6	*	73	2.6	85
64	27	8 a	E 2	6.4	●	116	0.8	263
65	30	—7 a	W 1	6.7	● *	11	0.6	18
66	30	7—10,30 a	W 1—2	13.6	● *	6	1.2	33
67	2:V	7 a	— 0	8.9	●	6	0.5	53
Summe	· · · · ·	· · · · ·		55.7	· ·	376	9.3	588
Mittel	· · · · ·	· · · · ·		—	· ·	54	1.3	2195 (39 u. 47 pro mm)

<sup>1)</sup> Die Proben 45—53 und 56 sind von der Schneekruste eingesammelt, wobei 45—47 am 18.—19. März gefallenen Schnee, N:o 48—49 diesen und Neuschnee. N:o 50 die am 11.—12. März gebildete Schneekruste, N:o 51—53 wiederum Neuschnee enthalten. N:o 56 enthält weichen Schnee unter der am 31. März gebildeten Kruste.

Die Niederschlagsbeobachtungen um 7 a des folg. Tages  
(Die untersuchten Mengen sind fett gedruckt)

Datum	Juli 1921	Sept.	Oktober	Nov.	März 1922	April					
	mm	mm	mm	mm	mm	mm					
1	—	0,7	●	0,7	●	5,5	*	—	0,4	*	
2	—	0,2	●	—		<b>12,6</b>	*	—	<b>0,6</b>	*	
3	—	—	<b>32,4</b>	● *	0,9	*	—		<b>1,9</b>	*	
4	0,3	●	—	1,5	●	0,3	—	3,5	*	0,2	—
5	0,7	●	0,1	—	0,4	—	0,3	—	—	0,4	—*
6	—	<b>3,5</b>	●	0,5	●	0,2	—	6,4	*	<b>11,9</b>	* ●
7	—	0,4	●	3,9	●	0,2	—	3,2	*	<b>7,6</b>	*
8	0,3	0,2	● ≡	0,2	—	0,2	—	3,8	*	0,2	—
9	—	—	—	0,4	—	0,2	—	0,8	—*	<b>0,2</b>	▽
10	<b>1,2</b>	●	—	0,5	●	—	—	—	—	—	
11	<b>22,5</b>	●	<b>0,3</b>	● △	4,3	●	—	0,3	*	0,6	*
12	<b>20,0</b>	●	<b>3,3</b>	●	—	—	—	1,8	*	0,2	*
13	<b>16,8</b>	●	<b>29,5</b>	● ↗	<b>0,1</b>	●	<b>0,2</b>	*	—	3,2	* ● ≡
14	—	7,9	●	<b>17,4</b>	●	<b>2,9</b>	*	0,1	—	1,8	≡ ● *
15	—	<b>1,6</b>	●	0,3	●	<b>4,1</b>	* ≡	1,5	*	0,2	●
16	0,3	●	0,9	●	1,0	●	1,1	0,2	* —	3,6	●
17	0,3	●	0,2	—	—	—	—	<b>0,2</b>	*	0,2	●
18	1,1	●	0,1	—	—	0,7	—*	<b>2,6</b>	*	0,3	●
19	—	—	0,2	—	<b>8,0</b>	● ≡	0,1	—	—	—	
20	—	—	0,3	—	5,6	● ≡ —	0,1	—	0,3	*	—
21	—	● ° ↖	0,3	—	<b>9,1</b>	● *	0,1	—	—	—	
22	—	—	<b>6,5</b>	●	7,5	*	0,2	—	0,8	*	—
23	<b>2,9</b>	●	—	—	—	—	0,4	●	<b>0,2</b>	*	—
24	<b>2,4</b>	●	—	—	—	—	2,8	●	—	≡	—
25	—	—	2,8	●	—	—	0,5	*	<b>1,0</b>	*	—
26	1,2	●	0,3	●	—	—	<b>0,5</b>	▽ *	<b>0,1</b>	≡	<b>6,4</b>
27	—	↖	<b>1,7</b>	●	11,3	● *	<b>2,7</b>	*	<b>0,5</b>	≡	—
28	—	—	<b>5,5</b>	●	—	—	<b>0,9</b>	*	—	1,6	●
29	<b>9,6</b>	● ↑	<b>2,5</b>	● △	—	—	0,7	*	0,9	*	<b>6,7</b>
30	<b>43,8</b>	● ↑	0,5	●	<b>0,8</b>	* △	0,0	—	<b>1,3</b>	*	<b>13,6</b>
31	0,8	—	—	6,0	● *	—	—	1,8	—	—	
S:me	124,2	—	70,5	—	111,9	—	38,4	—	33,2	—	61,8



Redogörelse för fortgången av de astrofotografiska  
arbetena å observatoriet i Helsingfors under tiden  
juni 1921 till maj 1922.

Av

ANDERS DONNER.

(Meddelad den 22 november 1922).

Personalen.

Doktor FELIX IVERSEN, vilken redan år 1906 såsom ung student bley anställd i egenskap av assistent vid de astrofotografiska arbetena och som ända sedan dess troget stått mig bi vid dessas utförande, har till följd av sina hopade göromål vid skötseln av sin adjunktur i matematik vid universitetet och av andra akademiska uppdrag sett sig tvungen att med läseårets utgång avgå från sin befattning vid observatoriet. Doktor IVERSEN har under sin verksamhet där såväl genom sitt eget utmärkta och mönstergilla arbete som genom den handledning han skänkt yngre däri deltagande krafter gjort vårt företag synnerliga tjänster och väsentligen bidragit till dess lyckliga framåtskridande. Då han nu efter 16 års tjänst lämnar detsamma, är jag honom djupt tacksam för det hängivna intresse, han egnat dessa arbeten, och för det stöd han under så många år varit för dem.

Jag beklagar ock livligt, att filosofiemagistern fru GURLI SUNDBERG, född HELIN, som sedan år 1909 med stor omsorgsfullhet och precision biträtt vid beräkningarna och därvid även utfört en del av de kalkyler som eljes ålegat assistenterna, till följd av bl. a. sin tjänst såsom notarie vid Skolstyrelsen funnit sig nödsakad att från den 1 februari i år avgå från den anställning vid våra arbeten, för vars mångåriga förtjänstfulla handhavande jag är henne tacksam.

Utom de här nämnda hava i arbetena deltagit jämte mig såsom  
*Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. I. 29.*

ledare och professor R. FURUHJELM såsom underchef doktor ERICH SCHÖNBERG och studeranden GUSTAF JÄRNEFELT såsom assistenter ävensom observatorn magister VIKTOR ÖLANDER samt såsom ständigt biträde fröken N. HELIN och såsom tillfälliga fru F. HASSELSTRÖM och, sedan den 1 oktober 1921, fru E. MONTELL.

### Mätningarna

hava inskränkt sig till nymätning av två plåtar, för vilka det befunnits önskvärt att ersätta den tidigare av ovan person verkställda mätningen genom en ny, även som av revisioner av mätningarna av en och annan stjärna, då resultaten från två plåtar företedde större avvikelse från varandra och möjligheten av mätningsfel misstänktes. I fall den äldre mätningen därefter ersattes med den nya, har detta antecknats i manuskriptet. Alla dessa mätningar även som tillhörande räkningar hava utförts av fröken N. HELIN.

### Materialets bearbetning.

Manuskriptet till Bd. V af vår zon, omfattande samtliga plåtar vilkas centra ligga mellan  $12^{\text{h}}$  och  $15^{\text{h}}$  i rectascension, föreligger numera färdigt, sedan under året professor FURUHJELM slutfört revisionen av positionerna i de fall, då sammanställningen i sedelkatalogen av resultaten för samma stjärna från olika plåtar givit anledning härtill, samt jag bringat till avslutning revisionen av storleksklasserna, där sedelkatalogen visat avvikeler mellan de skilda bestämningarna, ej understigande  $0.5^{\text{m}}$ .

Vårt arbete har under året förnämligast varit koncentrerat på bearbetningen av de plåtar, som tillhörta Bd. VI, således området mellan  $15^{\text{h}}$  och  $18^{\text{h}}$  i rectascension. Härför har också varit nödig den första behandlingen av de plåtar av Bd. VII, vilka följa närmast dem inom Bd. VI och vilka äro behövliga för förbättrandet av konstanterna och storleksklasserna inom detta band.

Inom Bd. VII hava för detta ändamål beräknats de på grund av den första konstantbestämningen, den med ledning endast av å samma plåt förekommande komparationsstjärnor, förbättrade värdena på stjärnor-  
nas rätvinkliga koordinater,  $x_{\text{korr.}}$  och  $y_{\text{korr.}}$ . Sådana kalkyler hava utförts för sammanlagt 23 plåtar, mest av fröken HELIN, men delvis av fru SUNDBERG samt herrar ÖLANDER och JÄRNEFELT.

Härpå har följt plåtarnas anslutning till varandra för att sälunda finna medel till förbättrande av värdena på deras konstanter. Sedan

utsökandet av härför lämpligaste jämförelsestjärnor *slutförts* av doktor IVERSEN, uttogos för dessa såväl de direkt ur mätningarna framgående rätvinkliga koordinaterna  $x$  och  $y$  som  $x_{\text{korr.}}$  och  $y_{\text{korr.}}$ , medeltalen av vardera bildades för varje grupp av stjärnor och kontrollerades därigenom att för varje sálunda konstituerad fiktiv stjärna ur  $x$  och  $y$  härleddes genom anbringande av de ur plåtkonstanterna framgående korrektionerna dess  $x_{\text{korr.}}$  och  $y_{\text{korr.}}$ , som då borde överensstämma med det senare av förut nämnda medeltal. Uttagandet och medeltalsbildandet har av herrar JÄRNEFELT och ÖLANDER samt kontrollen av doktor IYERSEN utförts för de 40 plåtar, för vilka detta ännu var av nöden i och för anslutningarnas slutförande inom Bd. VI.

Härledandet av värdena på de rätvinkliga koordinaterna för de enskilda anslutningsstjärnorna sådana dessa blev, om centrum och orientering för den ena plåten bragtes att överensstämma med den andras av de två just jämförda, samt den härpå grundade jämförelsen mellan dessa och de å sistnämnda plåt har utförts av herrar ÖLANDER och JÄRNEFELT samt likaså för deras medeltal d. v. s. för de fiktiva stjärnorna av doktor IVERSEN, som därigenom vunnit kontroll på medeltalet av avvikelserna för varje grupp av stjärnor. Detta har under året skett för 58 plåtar och är härmed *slutfört* för de plåtars vidkommande vilka måste rådfrågas vid konstantförbättringen inom Bd. VI.

Bildandet av vilkorsekvationerna till förbättrande av plåtkonstanterna genom att jämnt fördela här nämnda differensmedeltal på de två plåtarna och tilldela denna hälft motsvarande fiktiva stjärna har av mig verkställts för samma 58 plåtar och är sálunda i samma mening *slutfört*. Så snart dessa ekvationer varit sammanställda för en plåt, har jag sedanmera upplöst dem och funnit konstantförbättringarna i första approximationen. Med ledning av de återstående felen hava därpå vilkorsekvationerna vid den andra, tredje och, om nödigt, fjärde approximationen bildats och lösts. Summan av resultaten för varje konstant, ökad med en restterm, till vars belopp slutits av approximationernas konvergens, utgör sedan det genom anslutningarna erhållna tillägget till konstantens värde sådant detta framgått med ledning ensamt av de å plåten belägna komparationsstjärnorna. Alla dessa räkningar hava av mig utförts och sálunda de slutliga konstanterna formerats för samtliga plåtar av Bd. VI.

Dessa genom anslutningarna erhållna förbättringar till plåtkonstanterna har jag sedan infört i rubrikhuvudet för plåten i manuskriptet. Likasom ock de genom deras sammansländande med de enbart ur de å

plåten belägna komparationsstjärnorna härledda värdena på konstanterna framgående definitiva formlerna för beräknande av de slutligt förbättrade värdena  $X$  och  $Y$  på de rätvinkliga koordinaterna ur de direkt ur mätningen framgaende  $x$  och  $y$ . Samma formler har jag även inskrivit på räkneschemata till härleddande av  $X$  och  $Y$ . Ävenså har jag i ett annat sådant schema antecknat de enbart av konstantförbättringarna beroende formlerna till härleddande av de korrektioner  $\Delta x$  och  $\Delta y$ , som böra tilläggas de enbart med ledning av de första konstanterna för plåten förbättrade koordinativärdena  $x_{\text{korr.}}$  och  $y_{\text{korr.}}$ .  $\Delta x$  och  $\Delta y$  lagda till de sistnämnda böra då ge samma värden som  $X$  och  $Y$ , varigenom kontroll på dessa erhålls. Rubrikhuvudenas kompletterande och formlernas inskrivande har av mig verkställts för 69 plåtar, varigenom detta fullgjorts bl. a. för samtliga plåtar av Bd. VI.

Den vidlyftiga härledningen av värdena på  $X$  och  $Y$  samt på  $\Delta x$  och  $\Delta y$  för alla de enskilda stjärnorna har därpå skett för sammanlagt 95 stycken plåtar, därav för halva antalet av fröken HELIN och för övrigt av fruarna MONTELL, HASSELSTRÖM och SUNDBERG samt för ett par plåtar av herr JÄRNEFELT.

Den kalkulatoriska omvandlingen av de rätvinkliga koordinaterna  $X$  och  $Y$  till rectascensions- och deklinationsdifferenser  $a - a_0$  och  $\delta - \delta_0$  med plåtens avsedda centrum har därpå genomförts för tillsammans 87 plåtar av magister ÖLANDER, fru SUNDBERG, studeranden JÄRNEFELT och i ett par fall doktor IVERSEN, föregången i varje fall av kontrollerandet av värdena på  $X$  och  $Y$  samt dessas berikrigande vid bristande överensstämmelse med  $x_{\text{korr.}} + \Delta x$  eller  $y_{\text{korr.}} + \Delta y$ .

De beräknade rectascensions- och deklinationsskilnaderna hava därpå, och därvid städse av annan person än den som utfört nämnda räkning, kontrollerats genom aterberäknande ur dessa av  $X$  och  $Y$ . Härpå hava de vunna definitiva värdena på rectasectioner och deklinationer införts i manuskriptet, varvid samtidigt och under kontroll decimalerna av minut i deklination förvandlats till bågsekunder. Allt detta har verkställts för sammanlagt 84 plåtar, mest av herrar JÄRNEFELT och ÖLANDER, i några fall av doktor IVERSEN. Kontrollen av rectascensionernas riktiga införande i manuskriptet sker i sammanhang med stjärnorternas införande i sedelkatalogen.

Sedan  $X$  och  $Y$  slutligt kontrollerats, införas de även i manuskriptet. Detta arbete har till lika delar utförts av fruarna HASSELSTRÖM och MONTELL för tillsammans 80 plåtar.

Professor FURUHJELM har sysselsatt sig med anslutningarna till

fastställande av storleksklasserna inom Bd. VI. Han har i detta avseende med varandra jämfört de direkt uppskattade och sedan till centrum av plåten reducerade storleksklasserna för samtliga å två varandra delvis täckande plåtar belägna stjärnor, för vardera plåten sammanfattande differenserna i två grupper, åtskilda av storleksklassen  $9.5^m$ . Detta har han under året utfört för 100 plåtpar, därigenom fastställande plåtarnas relativas storlekskorrektioner, slutligen för storleksklasserna  $8.8^m$  och  $10.5^m$ . Dessa skilnader, halverade och sammanställda från en plåts samtliga direkta anslutningar, ger medel till bestämmande av plåtens storleksklasskorrektioner för vardera stjärngruppen och i första approximationen. Efter dessas anbringande till de första jämförelseresultaten erhålls genom ett liknande förfarande den andra och tredje approximationen och slutligen, under anbringande av en ur konvergensen framgående restterm. plåtens slutliga storleksklasskorrektioner, för de givna klasserna.

Professor FURUHJELM har härlett första approximationen för 54 plåtar och fört approximationerna t. o. m. den tredje för 41 plåtar. Kontrollräkningarna hava gjorts av mig.

För dessa 41 plåtar ävensom för de 7 dem i nummerföljd föregående har jag sedan genom inter- och extrapolation härlett korrektionerna för var tiondedels storleksklass samt genom dessas förbindande med de förut bestämda systematiska korrektionerna uppställt för varje plåt tabellen, som för var tiondedels storleksklass ger den individuella plåtens korrektion till det antagna gemensamma systemet. Dessa tabeller föreligga sålunda färdiga för de 48 första plåtarna av Bd. VI.

Med ledning av dessa tabeller införas de slutligt förbättrade värdena på stjärnornas storleksklasser direkt i manuskriptet. För varje stjärna antecknas denna klass ävensom stjärnans rectascension och deklination, plåtens nummer och stjärnans nummer å plåten å den lapp av sedelkatalogen, som sammanställer alla denna stjärna rörande definitiva resultat. Dessa arbeten har jag utfört för de 28 första plåtarna av Bd. VI, vilka därmed äro slutbehandlade, med undantag för ännu återstående revisioner av storleksklasserna. Positionernas revision har nämligen, där avvikelsen mellan de olika resultaten därtill givit anledning, av mig utförts genast.

Såsom redan tidigare framhållits, har jag avsett att efter slutförandet av Bd. VI till slutlig bearbetning skulle upptagas det sista bandet. Bd. VIII, samt att till sist skulle lämnas det de stjärnrika trakterna i Svanen omfattande Bd. VII. Då de sista plåtarna av Bd. VIII redan

tidigare delvis tagits under bearbetning till följd av nödvändigheten att genom deras anslutning till de första plåtarna av Bd. I ernå förbättrade värden på konstanter och storleksklasser för de sistnämnda, an- sägs lämpligast att låta behandlingen av Bd. VIII fortskrida från slutet av bandet i riktningen av avtagande rectascensioner.

Doktor SCHÖNBERG har i detta syfte fortfarande verkstält de s. k. sammanslagningarna till en ort d. v. s. härledandet av värdena på de rätvinkliga koordinaterna dels direkt ur mätningarna i plåtens båda lägen på en gång, dels såsom medeltal av de av damerna ur mätningarna i ettdera läget beräknade koordinativärdena. Detta har han under året utfört för 26 plåtar. Därpå har han för 24 plåtar med begagnande av det avsedda läget för plåtens mittpunkt samt de ur Bonn och Lund A. G. zonkataloger tagna till 1900,0 uppreducerade orterna för de å plåten belägna stjärnorna härlett dessas rätvinkliga koordinater samt genom deras jämförande med de ur mätningarna framgående uppställt vilkorsekvationerna till bestämmande av plåtens konstanter. För ernående av fullständig kontroll har sedan denna räkning utförts andra gången men i motsatt led, utgående från de i vilkorsekvationerna som konstant term ingående differenserna mellan beräknad och obser- verad ort tillagda till de ur mätningarna erhållna värdena och med beräknande härur av stjärnornas rectascensioner och deklinationer. Dessa kontrollräkningar hava för samma plåtar utförts, i de flesta fall av magister ÖLANDER, i ett par av herr JÄRNEFELT. Härpå har doktor SCHÖNBERG slutfört beräkningen av plåtkonstanterna, vilken är så ställd, att den kontrollerar sig själv. Sedan denna beräkning slutförts, har jag i manuskriptet, som då redan innehåller de genom samman- slagningen till en ort erhållna värdena på de mätta rätvinkliga koordi- naterna för plåtens samtliga stjärnor, infört de i rubrikhuvudena in- gående uppgifterna t. o. m. nämnda plåtkonstanter. Samtidigt har jag ock i ett räkneschema antecknat de härpå grundade formlerna till beräknande av  $x_{\text{korr.}}$  och  $y_{\text{korr.}}$ . Härmed är redogörelsen för årets arbeten avslutad.

---

Då numera sex ar förflutit, sedan jag senast i dessa redogörelser gav en översikt över huru långt våra astrofotografiska arbeten for- skridit, kan det vara skäl att här giva en sådan överblick, ehuru jag till astronomförsamlingen i Rom i april detta år meddelat en »Note sur l'état d'avancement des travaux astrophotographiques à l'observa-

toire de Helsingfors», hänförande sig till läget den 23 mars, alldenstund sådana tidvis återkommande sammanställningar kunna verka sammanhållande på de årligen återkommande redogörelserna.

De *fotografiska upptagningarna* varo för *stjärnkatalogen* väsentligen avslutade redan våren 1896, de få återstående kompletteringarna skedde under de därpå närmast följande åren. *Repetitionen* av dessa — dock utan nät — på grund av Pariserkongressens år 1909 av mig föranledda beslut slutfördes våren 1914 och har jämförelsen mellan dessa två serier av plåtar varit grundvalen för professor FURUIJELM's bestämningar av egenrörelser inom vår zon. Upptagningarna för den *fotografiska himmelskartan* hade slutförts våren 1911. Varje av dessa tre serier innehåller 1008 plåtar.

Katalogplåtarnas *utmätning* slutfördes i april 1921. Beräkningen av de rätvinkliga koordinaterna för samtliga mätta stjärnor, sådana dessa framgå ur mätningarna i plåtens vartdera läge tagna för sig, slutfördes ock omedelbart härefter.

Det här tidigare definierade mätningsresultatens *sammansläende till en ort* är utfört för 844 plåtar, 164 återstå.

Den första *konstantbestämningen*, den på grund av de å plåten ligande Bonn och Lund stjärnornas orter, är utförd för 840 plåtar, ej verkstäld för 168.

Inverkan av *refraktion* och *aberration* är beräknad: 1 gång för samtliga plåtar, kontrollerad för dem för vilka nämnda konstanterräknats.

Beräkningen av de med tillhjälp av dessa konstanter *förbättrade värdena* på de rätvinkliga koordinaterna, således  $x_{\text{korr.}}$  och  $y_{\text{korr.}}$ , har utförts för samtliga plåtar från plåt N:o 1 till N:o 778 samt därutöver för 25 stycken, mest i slutet av Bd. VIII, tillsammans 801.

*Anslutningarna* av plåtarna till varandra och de därpå grundade förbättringarna av plåtkonstanterna hava genomförts helt och hållit för alla plåtar av de sex första banden, således 756 plåtar, samt äro mer eller mindre framskridna för den första halvtimmen i rectascension av Bd. VII och den sista av Bd. VIII, med sammanlagt 42 plåtar.

Beräkningen av de definitiva rätvinkliga koordinaterna  $X$  och  $Y$  samt av  $\Delta x$  och  $\Delta y$  är likaså slutförd för samtliga plåtar av Bd. I—VI samt för de 3 sista plåtarna i Bd. VIII, således för sammanlagt 759 plåtar.

Härledningen av *skilnaden i rectascension och deklination* mellan stjärna och plåtcentrum, således  $\alpha - \alpha_0$  och  $\delta - \delta_0$  har med utgående från  $X$  och  $Y$  beräknats för alla plåtar t. o. m. N:o 747 samt för de 3 sista, således för 750 plåtar.

De definitiva värdenas på stjärnornas rectascensioner och deklinationer härledande inklusive deras införande i manuskriptet har, sedan kontrollen av  $a - a_0$  och  $\delta - \delta_0$  skett genom tillbakaräknande av X och Y ur desamma, verkställts för alla plåtar t. o. m. N:o 727 samt därutöver för 8 andra. Det återstår saledes endast för ungefär en fjärdedel av hela antalet plåtar.

Vad beträffar storleksklasserna, har deras reduktion till plåtens centrum d. v. s. befriande från verkan av stjärnans läge på plåten verkställts för 802 plåtar. Jämförelserna mellan de så reducerade storleksklasserna för stjärnor gemensamma för två plåtar hava utförts för omkring 740 plåtar. Härledandet slutligen av de definitiva korrektionerna samt uppställandet av tabeller för dessa har skett för jämnt 700 plåtar.

De slutgiltiga storleksklassernas fastställande och inskrivande i manuskriptet sker i samband med deras och orternas införande i *sedelkatalogen*. Detta är slutfört för de 681 första plåtarna samt för de 3 sista av hela verket. Härmed är också manuskriptet, med undantag för revisioner av storleksklasser för ett antal plåtar av Bd. VI, färdigt i allt vad dessa plåtar beträffar.

Av de 8 band, publikationen skall omfatta, hava tidigare utgivits Bd. IV, III och II. Manuskriptet är helt och hållit färdigt för Bd. I och Bd. V. Likaså i allt väsentligt för den ingående beskrivning av arbetsplanen och dess närmare utförande, vilken skall införlivas med Bd. I. Dock återstår dess översättande till franska. Tryckningen är beroende på, huruvida Riksdagen beviljar de medel för dess utförande, varom Universitetets Consistorium anhållit och för vilka Statsrådet upptagit anslag i utgiftsstaten från år 1923.

Om sina arbeten vid stereokomparatoren har professor FURUHJELM meddelat följande:

Några mätningsarbeten med stereokomparatoren hava icke under året utförts. Arbetena hava uteslutande omfattat reduktionen av de mätningar, som härföra sig till trakten mellan 6 och 9 timmar av Helsingfors fotografiska Zon. De årliga egenrörelserna,  $\mu a$  och  $\mu \delta$ , hava beräknats för samtliga stjärnor inom denna del av zonen och sammanställandet av den slutliga katalogen påbegynts.

## Eine Sonderklasse veränderlicher Sterne

von

E. SCHÖNBERG.

(Am 22 November 1922 von A. Donner und R. Furuhjelm mitgeteilt.).

Seit dem Frühjahr 1912 hade ich mit dem in den Publikationen der Sternwarte Dorpat, Band XXIV<sup>1)</sup>, beschriebenen Flächenphotometer (siehe auch Annales Academiae Scientiarum Fennicae Band XVI<sup>2)</sup>) ausserfokale Helligkeitsmessungen von Veränderlichen ausgeführt. Die Genauigkeit solcher Messungen übersteigt die mit dem Zöllnerschen Photometer erreichbare bedeutend und es schien nicht aussichtslos auch Veränderliche mit Amplituden von weniger als 0.1 m. verfolgen zu können. Diese Annahme hat sich vollauf bestätigt; für 3 Sterne, welche auch Prof. Guthnick mit dem lichtelektrischen Photometer beobachtet hat,  $\alpha$  Canum Venaticorum,  $\beta$  Cephei und  $\gamma$  Bootis sind Kurven erhalten worden, die Guthnicks Resultate in Bezug auf Perioden und Phasen bestätigen, bezüglich der Amplituden aber stark abweichen. Die optisch erhaltenen Amplituden sind im Gegensatz zu der bei den Cepheiden bekannten Eigenschaft für die 3 Sterne bedeutend grösser als die lichtelektrischen. Prof. Guthnick hat diese Erscheinung<sup>3)</sup> für  $\varphi$  Persei,  $\beta$  Cephei und  $i$  Coronae ebenfalls bemerkt, da ihm aber keine gleichzeitigen Beobachtungen in verschiedenen Spektralbereichen vorlagen, war er geneigt sie entweder der Veränderlichkeit der Amplituden dieser Sterne zuzuschreiben, oder aber systematische Beobachtungsfehler bei der optischen Methode anzunehmen. Wenn solche bei Stufen-

<sup>1)</sup> E. SCHOENBERG. On the illumination of planets.<sup>2)</sup> » Photometrische Untersuchungen über Jupiter und d. Saturnsystem.<sup>3)</sup> Veröff. d. Kön. Sternwarte Berlin-Babelsberg B. II, Heft 3, St. 78. u. 138.

schätzungen auch durchaus wahrscheinlich sind, so liegt kein Grund vor, sie bei der hier angewandten Methode anzunehmen, umso mehr als die mit dem Zöllnerschen Photometer von Guthnick in Berlin und die mit dem Pickeringschen in Haryard erhaltenen Resultate für  $\beta$  Cephei mit den meinigen übereinstimmen,<sup>1)</sup> soweit es bei der Genauigkeit jener Messungen zu erwarten ist.

Die drei genannten Sterne weisen noch andere gemeinsame Eigenschaften auf. Sie sind alle spektroskopisch sehr schwierige Objekte, zeigen aber alle veränderliche Radialgeschwindigkeit von derselben Periode, wie die des Lichtwechsels ist. Die Kurven des Lichtwechsels zeigen auch grosse Ähnlichkeit mit einander; Prof. Guthnick zählt sie den Cepheiden zu. Die Definition dieses interessanten Sterntypus ist nicht genügend scharf, doch wird die Abnahme der Amplitude des Lichtwechsels mit der Wellenlänge allgemein als ihr Hauptmerkmal angesehen. Die Feststellung der entgegengesetzten Eigenschaft, die hier zum ersten Mal mit Sicherheit für eine Reihe von Sternen erfolgt, zwingt jedenfalls zu einer Ausscheidung derselben zu einer *Sonderklasse* der Veränderlichen.

Im ersten Abschnitt sollen meine Beobachtungen diskutiert und mit den lichtelektrischen zusammengestellt werden. Im zweiten Abschnitt wird an der Hand der vorliegenden spektrographischen Beobachtungen von Belopolsky u. a. von *a Canum Venaticorum* ein Versuch der Erklärung der verwickelten Erscheinungen für diesen Stern gegeben. Wie weit diese Erklärung auch für die anderen Sterne der Gruppe gültig sein könnte, können nur spektrographische Untersuchungen dieser Sterne lehren.

### I. Abschnitt.

*Die Beobachtungsmethode* bestand in der Einstellung einer der grösseren Öffnungen des Photometerprismas auf die Mitte des ausserfokalen Sternbildes. Die Entfernung vom Brennpunkte wurde so gewählt, dass der Stern als gleichmässig helles kreisrundes Scheibchen erschien: sie wurde dann für den betreffenden Stern konstant gehalten. Bei schwächeren Sternen bis zur 4—ten Grösse war bei den benutzten Fernrohren (9,5 zölliger Refraktor von Frauenhofer und 8-zölliger Refraktor von C. Zeiss) die Färbung der künstlich erleuchteten Spiegelöffnung nach Vorschaltung von Blaugläsern von der Färbung des Stern-

<sup>1)</sup> Veröff. d. Kön. Sternwarte Berlin-Babelsberg B. I, Heft 1, St. 36.

lichts nicht mehr zu unterscheiden, wenn die Vergleichsterne von benachbartem Spektraltypus waren; bei gleicher Helligkeit verschwand die Spiegelöffnung für das Auge, der schwarze schmale Schattenring um dieselbe war nicht mehr sichtbar. Bei helleren Sternen reichte der Okularauszug des Fernrohrs zu einer solchen Abschwächung des Sternbildes nicht aus und hier machte sich der niemals ganz zu vernichtende Farbenunterschied und der abgrenzende Ring bemerkbar, ohne aber die Genauigkeit der Einstellung merkbar zu vermindern. Diese ist durch die Veränderlichkeit der Extinktion viel wesentlicher beeinflusst, als durch die Fehler der Einstellung. Es wurden in der Regel 8 Einstellungen auf beide Sterne gemacht, und der mittlere Fehler eines solchen Satzes war, wie auch bei meinen Oberflächenmessungen von Jupiter und Saturn  $\pm 0.03$  m. bis 0.04 m.

### *a Canum Venaticorum.*

Als Vergleichsterne waren  $\gamma$  Ursae maj. und  $\delta$  Ursae maj. gewählt. Ihre Helligkeiten sind nach P. Ph. D. 2.73 und 3.61 m.;  $\alpha$  Canum liegt mit 3.14 m. ungefähr in der Mitte zwischen ihnen.

Die Extinktionsfehler sind bei diesem Stern recht bedeutend. Die Differenz der Zenitdistanzen zwischen  $\alpha$  Canum Ven. und dem Vergleichstern erreichte  $12^\circ$  und bei den Herbstbeobachtungen 1915 war  $\alpha$  Canum nur  $30$  bis  $25^\circ$  über dem Horizonte. Es sind das Mängel, welche bei den anderen untersuchten Sternen vermieden wurden. Prof. Guthnick vermeidet überhaupt Beobachtungen in Zenitdistanzen grösser als  $40^\circ$ , hat aber diese Vorsicht bei den ersten Beobachtungen 1914 von  $\alpha$  Canum Ven. auch nicht beobachtet und sieht sich deshalb gezwungen die Extinktionsfehler durch successive Näherung und Verbesserung der Lichtkurve zu eliminieren. Bei der Beobachtung so geringer Helligkeitsschwankungen ist der Vermeidung von Extinktionsfehlern eine besondere Sorgfalt zuzuwenden. Besonders gilt das für die lichtelektrische oder photographische Methode, bei welcher der Spektraltypus der Sterne von wesentlicher Bedeutung ist. Für das optisch wirksame Wellenlängengebiet ist bekanntlich der Spektraltypus ohne Belang, die Veränderlichkeit der Luftdurchsichtigkeit aber kann in ganz kurzer Zeit im Laufe eines Abends den Extinktionskoeffizienten bis auf 50 % seines Wertes verändern, ohne dass das Auge eine Trübung des Himmels bemerkt. Da bleibt nichts anderes übrig, als den Extinktionsfehlern durch Mittelbildung aus einer grossen Beobachtungszahl ent-

N:o	Datum	M. Z. D.	Gr. M. Z. Period. Jul.	$m\alpha - m\gamma$	Ext.	$m\delta - m\alpha$	Ext.
<b>1914</b>							
1	Maj 18	11 <sup>h</sup> 59 <sup>m</sup>	271.499	0.536	-0.010	0.473	+0.015
2	» 21	12 30	274.521	0.469	-0.008	0.540	+0.020
3	» 23	12 50	276.535	0.526	-0.012	0.483	+0.028
4	» 29	12 3	282.502	0.549	-0.010	0.460	+0.025
5	» 30	12 4	283.503	0.486	-0.010	0.524	+0.025
6	Juni 8	12 22	292.515	0.508	-0.020	0.476	+0.042
7	» 9	12 15	293.510	0.522	-0.025	0.487	+0.040
8	» 10	12 24	294.517	0.475	-0.022	0.522	+0.048
9	» 11	12 22	295.515	0.441	-0.022	0.609	+0.045
10	» 12	12 9	296.506	0.438	-0.020	0.522	+0.042
11	» 13	12 15	297.510	0.459	-0.025	0.477	+0.058
12	» 19	12 4	303.503	0.552	-0.032	0.492	+0.052
13	» 21	12 0	305.500	0.557	-0.038	0.504	+0.056
<b>1915</b>							
14	Juni 3	12 17	652.512	0.355	-0.013	0.490	+0.032
15	» 4	11 59	653.499	0.336	-0.016	0.460	+0.028
16	» 7	12 3	656.502	0.391	-0.013	0.483	+0.032
17	» 18	12 5	667.503	0.353	-0.088	0.498	+0.036
18	Okt. 8	8 0	779.333	0.544	-0.255	0.260	+0.329
19		16 27	.685	0.494	-0.231	0.236	+0.279
20	» 9	8 12	780.342	0.559	-0.274	0.143	+0.375
21	» 12	7 52	783.328	0.623	-0.260	0.127	+0.347
22		16 29	.687	0.548	-0.278	0.340	+0.206
23	» 13	8 0	784.333	0.699	-0.291	0.134	+0.399
24	» 14	7 35	785.315	0.581	-0.213	0.198	+0.320
25	» 15	7 48	786.325	0.710	-0.254	-0.002	+0.392
26		15 47	.658	0.568	-0.288	0.271	+0.271
27	» 16	7 51	787.327	0.626	-0.249	0.202	+0.404
28		15 40	.653	0.649	-0.294	0.121	+0.272
<b>1916</b>							
29	März 28	9 32	951.397	0.424	0.035	0.520	+0.034
30	» 30	9 31	953.397	0.380	-0.034	0.540	+0.032
31	April 1	9 43	955.405	0.475	-0.028	0.415	+0.027
32	» 4	9 42	958.404	0.403	-0.027	0.468	+0.028
33	» 6	13 57	960.581	0.399	0	0.483	+0.007
34	» 7	9 17	961.387	0.368	-0.027	0.480	+0.027
35	» 8	10 29	962.437	0.400	-0.014	0.489	+0.014
36	» 23	12 50	977.535	0.412	+0.002	0.381	+0.004
37	» 24	13 35	978.566	0.363	-0.007	0.457	+0.016

## Venanticorum.

$m_{\alpha} - m_{\gamma}$	$m_{\delta} - m_{\alpha}$	$m_{\delta} - m_{\gamma}$	$m_{\alpha}$	Zahl d. Sätze	Güte d. Bilder	Phase
0.526	0.488	1.014	3.189	3.4	1	1.75
0.461	0.560	1.021	3.120	3.3	3	4.78
0.514	0.511	1.025	3.171	4.4	3	1.32
0.539	0.485	1.024	3.197	2.2	3	1.72
0.476	0.549	1.025	3.133	4.4	3	2.82
0.488	0.518	1.006	3.155	3.3	3	0.89
0.527	0.527	1.054	3.170	3.3	2	1.89
0.453	0.570	1.023	3.112	2.2	3	2.90
0.419	0.654	1.073	3.052	3.3	3	3.89
0.418	0.564	0.982	3.097	3.3	3	4.88
0.484	0.535	0.969	3.120	4.4	3	0.42
0.520	0.544	1.064	3.158	3.3	3	0.95
0.519	0.560	1.079	3.150	2.4	3	2.93
0.342	0.522	0.864	3.080	3.3	3	5.41
0.320	0.488	0.808	3.086	3.3	3	0.92
0.378	0.515	0.893	3.102	3.3	3	3.93
0.325	0.534	0.859	3.061	3.3	3	3.99
0.289	0.589	0.878	3.020	3.3	3	0.97
0.263	0.515	0.779	3.046	2.1	—	1.32
0.285	0.518	0.803	3.053	3.3	3	1.98
0.363	0.474	0.837	3.113	4.4	3	4.97
0.278	0.546	0.824	3.036	1.2	—	5.33
0.408	0.533	0.941	3.108	3.3	4	0.50
0.368	0.518	0.886	3.095	3.3	3	1.48
0.456	0.390	0.846	3.203	3.3	2	2.49
0.280	0.542	0.821	3.040	3.3	—	2.83
0.377	0.606	0.983	3.056	3.3	2—	3.50
0.354	0.393	0.747	3.150	3.3	4	3.82
0.389	0.554	0.943	3.088	2.2	3	3.49
0.346	0.572	0.918	3.056	2.2	3	0.03
0.447	0.442	0.889	3.173	2.3	4	2.04
0.376	0.496	0.872	3.110	2.2	4	5.08
0.399	0.490	0.889	3.124	2.2	4	1.73
0.341	0.507	0.848	3.087	2.2	4	2.54
0.386	0.503	0.889	3.112	2.2	4	3.59
0.414	0.386	0.799	3.184	3.3	3	2.29
0.356	0.473	0.829	3.112	3.3	4	3.32

gegenzuwirken. Es wurde durchweg die Müllersche Extinktionstafel angewandt. Die Beobachtungen des Herbstes 1915 erhielten alle halbes Gewicht. Bei der langsamem Veränderlichkeit dieses Sternes konnten die Sätze eines Abends meist zu Mitteln zusammengefasst werden. Da zwei Vergleichsterne benutzt wurden, so gibt ihre aus den Beobachtungen resultierende Helligkeitsdifferenz ein Mass der Genauigkeit eines Abendmittels. In der 11. Kolumne der Zusammenstellung der Beobachtungen finden wir sie angeführt.  $\alpha$  Canum Ven. wurde immer zwischen den beiden Vergleichsternen gemessen, und da seine Farbe zwischen der der Vergleichsterne lag, zweimal, mit Vorschaltung ein wenig verschiedener Blaufilter vor das künstliche Licht; von diesen war das erste dem ersten, das zweite dem zweiten Vergleichsterne angepasst. Als mittlerer Fehler einer so gemessenen Helligkeitdifferenz der Vergleichsterne ergibt sich für die Abendmittel  $\pm 0.038$  und als mittlerer Fehler eines Helligkeitswertes von  $\alpha$  Canum Ven. (10:te Kolumnne)  $\pm 0.027$ , also bedeutend mehr als bei den durchschnittlich drei Sätzen des Abends zu erwarten wäre. Dieses ist der Veränderlichkeit der Extinktion im Laufe der sich über mehrere Stunden erstreckenden Beobachtungen zuzuschreiben.

Die Helligkeitsdifferenz der Vergleichsterne ist von 1915 an um 0.166 m. kleiner als im Vorjahr. Die Ursache war der Umbau des Photometers. Bis 1915 war ein grünlich gefärbter Keil im Gebrauch, nach dem Umbau Nikolsche Prismen. Bei dem beträchtlichen Farbenunterschiede der beiden Vergleichsterne, von denen einer gelber, der andere weisser war, als  $\alpha$  Can. Ven., hatte die grünliche Färbung des künstlichen Lichts die oben genannte Wirkung. Doch dürften die Helligkeiten von  $\alpha$  Canum Ven. wegen des gleichen Abstandes der Vergleichsterne sowohl in Farbe, als in Helligkeit dadurch nicht beeinflusst sein. Die in der zwölften Kolumnne stehenden resultierenden Helligkeiten von  $\alpha$  Canum Ven. sind Mittel für die aus beiden Vergleichsternen folgenden. Die Zahl der Sätze (je 8 Einstellungen auf  $\alpha$  Canum Ven. und den Vergleichstern) für jeden der Vergleichsterne steht in der 13 Kolumnne. Sie sind meistens in gleicher Zahl auf beide Vergleichsterne verteilt.

Fasst man die Beobachtungen von 3 bis 4 Abenden in Phasenintervallen, die 0.4 d. nicht übersteigen, zu Normalörtern zusammen, so erweist sich die von Belopolsky ursprünglich angenommene Periode von 5,50 d.<sup>1)</sup> als zu gross. Ich kam durch successive Näherung zur

<sup>1)</sup> Bulletin de l'Académie des Sciences, St. Pétersbourg, 6 Série, N:o 12.

Periode 5.469 d. und diese stimmt mit der von Belopolsky in seinen späteren Arbeiten<sup>1)</sup> abgeleiteten bis auf 0.001 d. überein.

Der mittlere Fehler eines Normalortes ist  $\pm 0.018$  m., also bei der mittleren Zahl von 2.7 Abendwerten vom Gesichte 1, aus denen er gebildet ist, entsprechend dem mittleren Fehler eines Abendmittels ( $\pm 0.027$ ). Man darf deshalb annehmen, dass die bei diesem Sterne besonderes grossen Extinktionsfehler schon in den Abendmitteln eliminiert sind und auch keine grösseren Veränderungen des Lichtwechsels im Zeitraume 1914—1916 eingetreten sind. Die Kurve, die man durch Verbindung der Normalörter bekommt, weist 4 Maxima und 4 Minima auf. (Fig. I). Unsere Elemente des Lichtwechsels sind:

$$\text{Hauptmax. 1914 April } 19.40 = 2420242.40 \text{ Gr. m. Z.} + 5.469 \text{ E.}$$

Helligkeit 3.076 m.

$$\text{Hauptmin. April } 21.55 \text{ Helligkeit 3.173 m.}$$

Die Realität der Nebenminima könnte gewiss bezweifelt werden, wenn sie sich nicht bei der Neubearbeitung der Guthnickschen Beobachtungen mit der verbesserten Periode vollkommen bestätigen würden.

Diese erstrecken sich über zwei Perioden: 1914 bis 1916<sup>2)</sup> und 1920—1921<sup>3)</sup>. Leider waren Prof. Guthnick die neueren Arbeiten Belopolskys nicht zugänglich, und er hat die ursprüngliche Periode von 5.553 d., die für das erste Beobachtungsjahr genügte, auch weiterhin beibehalten. Dabei sind die Resultate aus dem Jahre 1914, wie die Verschiedenheit der Lichtkurven bei zweimaliger Bearbeitung des Materials mit verschiedener hypothetischer Extinktion beweist, sehr unsicher; die Uebereinstimmung seiner Kurven für 1914 und 1916 ist deshalb nicht entscheidend, umso mehr als sich schon für 1920 eine Verschiebung der Phase um 3 Tage ergibt. Zwischen seinen Beobachtungen von 1914 und 1916 liegen 129 Umläufe mit der Periode 5.553 d. und 131 Umläufe mit der neuen Periode 5.469 d.

Die Reduktion aller Guthnickschen Beobachtungen für 1914—1916 mit der neuen Periode führt nach Zusammenfassung in Normalörter zu einer Kurve, die, wie Fig. I zeigt, in Bezug auf die Phasen aller Minima und Maxima mit meiner Kurve für dieselbe Zeit sehr genau über-

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. des Sciences, St. Pétersbourg, 7 Sér. N:o 1, N:o 10.  
Bull. de l'Observatoire Central Nikolas à Poulkowo, Vol. VI, 10.

<sup>2)</sup> Veröffentl. der Kön. Sternwarte zu Berlin-Babelsberg. I Heft 1.

<sup>3)</sup> Jubiläumsheft der Astron. Nöchr. 1921.

einstimmt. Den Beobachtungen von 1915, die bei niedrigem Stande des Sternes ausgeführt worden sind, so wie auch allen anderen bei Guthnick durch 2 Punkte gekennzeichneten, etwas unsicherer Beobachtungen, wurde halbes Gewicht zugeteilt, das im Uebrigen proportional der Zahl der Vergleiche angesetzt wurde. Der mittlere Fehler eines Normalorts übersteigt hier niemals 0.010 m. und ist in der Regel 0.005 m., also beträchtlich grösser, als die Genauigkeit der Einzelmessung im Mittel aus durchschnittlich 3 Messungen bei Abwesenheit von Extinktionsfehlern erwarten liesse.

Wendet man dieselben Elemente des Lichtwechsels auf die leider sehr wenig zahlreichen Beobachtungen von 1920—1921 an, so ergibt sich die dritte Kurve unserer Figur I, die ebenfalls die Maxima und die Minima der vorigen bei fast identischen Phasen aufweist. Die Belopolskysche Periode 5.470 d. genügt sowohl meinen, als den lichtelektrischen Beobachtungen des Zeitraums von 1914—1916 sogar etwas besser, weist aber, auf die Beobachtungen 1920—1921 angewandt, eine Phasenverschiebung von 0.4 d. auf, weshalb ich bei der kleineren Periode 5.469 d. stehen geblieben bin. Es ist eine Verminderung der Periode um 0.001 d. im Zeitraume 1914—1921 durchaus wahrscheinlich.

Im Jahre 1921 trat, wie Prof. Guthnick schon feststellte, eine Erhellung des Systems  $\alpha$  Canum Ven. um 0.08 m. ein, und gleichzeitig wird die Amplitude des Hauptminimums lichtelektrisch kleiner. Bei der Bildung der Normalörter für die letzte Kurve wurde an die Beobachtungen von 1921 die Korrektion 0.08 m. angebracht.

*Der Vergleich der optischen und der lichtelektrischen Kurven für 1914—1916* weist folgende gemeinsame Züge auf:

- 1) Periode und Phasen des Hauptminimums und Hauptmaximums sind identisch.
- 2) Alle drei Nebenschwingungen, die in der optischen Kurve stark ausgeprägt auftreten, finden sich, wenn auch schwach angedeutet und mit Abweichungen in der Phase bis zu 0.3 d. auch in der lichtelektrischen Kurve.
- 3) Die Kurven weisen einen schnellen Aufstieg vom Hauptminimum auf und einen langsameren Abfall vom Hauptmaximum, wie sie für  $\delta$  Cephei-Sterne charakteristisch sind, im Gegensatz zu diesen ist aber der Abstand Min-Max. kleiner als die halbe Periode.

Die Unterschiede sind folgende:

- 1) Lichtelektrisch wird die Höhe des Hauptmaximums nicht gleich durch den schnellen Aufstieg erreicht, doch kann das auch für die

- optische Kurve richtig sein. Die Genauigkeit der letzteren ist nicht genügend, um die Frage zu entscheiden.
- 2) Alle optischen Amplituden sind bedeutend grösser, als die licht-elektrischen. Dieses ist aber nur für die Amplitude des Hauptminimums vollkommen verbürgt; die entsprechenden Zahlen sind: 0.097 gegen 0.047 m.

*γ Bootis.*

Die Veränderlichkeit dieses Sterns in sehr kurzer Periode von 7 Stunden ist von Prof. Guthnick entdeckt worden. Die spektroskopische Duplizität wird von Belopolsky und Frost bestätigt; der Stern soll nach Belopolsky ein sehr schwierig auszumessendes schnell veränderliches Spektrum haben; Untersuchungen über diese Veränderlichkeit sind meines Wissens noch nicht veröffentlicht. Das Spektrum gehört zum Typus F, oder XI ab nach M. MAURY.

Die erste Bearbeitung der Beobachtungen von 1914 führte Guthnick<sup>1)</sup> zu den Elementen:

Maxim. 1914 April 29. 486 (2420252.486) M. Z. Gr. + 0.2905. E.  
Amplitude 0.043 m.

Die Bearbeitung der gesamten Beobachtungen von 1914, 1915 und 1917 führte ihn auf neue Elemente<sup>2)</sup>:

Maxim. 1914 April 29. 501 (2420252.501) M. Z. Gr. + 0.290313 E.  
Amplitude 0.055 m.

Die Amplitude ist also wesentlich grösser, was Guthnick ihrem tatsächlichen Anwachsen zuschreibt, was aber in Anbetracht der Benutzung einer weniger blau empfindlichen Rb.-Zelle nur mit dem Anwachsen der Amplituden mit der Wellenlänge im Einklang steht. Meine optischen Beobachtungen, deren Empfindlichkeitsmaximum noch weiter nach Rot verschoben ist, ergeben eine Amplitude von 0.09 m. Die Kurven von 1914 und 1917, die Guthnick anführt, zeigen zwar beide ein ausgesprochenes sekundäres Maximum unmittelbar vor dem Minimum, weisen aber sonst beträchtliche Abweichungen von einander auf. Die Ableitung der neuen Periode kann wegen des unsicheren Maximums von 1915 Apr. 10 nicht als definitiv angesehen werden. Die Periode

<sup>1)</sup> Veröffentl. der Kön. Sternwarte zu Berlin-Babelsberg Band I, Heft 1.

<sup>2)</sup> Veröffentl. der Kön. Sternwarte zu Berlin-Babelsberg Band II, Heft 3.

stimmt auch nicht mit dem aus meinen Beobachtungen abgeleiteten Maximum von 1916 Juli 5.51. Es lässt sich keine Periode auffinden die alle Maxima, das meinige eingeschlossen, für den Zeitraum von 1914 bis 1917 befriedigend darstellt. Es erscheint deshalb sicherer die ursprüngliche Periode von 0.29055 d. für die Zeit 1914—1915 beizubehalten und weiterhin eine ständige Abnahme derselben anzunehmen. So erhielt ich folgende Perioden:

Maxima.

1914 April 29.50	2420252.50	Gr. M. Z.	Periode 0.29055 d.
1915 April 10.56	» 598.56	»	
1915 April 10.56	2420598.56	Gr. M. Z.	Periode 0.290424 d.
1916 Juli 5.51	2421050.513	»	
1916 Juli 5.51	2421050.513	Gr. M. Z.	Periode 0.290394 d.
1917 März 31.42	319.420	»	

Die zweite der Perioden ist durch das Maximum April 1915 nicht ganz sicher.

Meine Lichtkurve, die zweite in Fig. II, enthält Normalörter, die aus 85 Beobachtungen gebildet sind. In der folgenden Zusammenstellung sind alle Beobachtungen Einzelsätze von 8 Einstellungen. Die 11 Normalörter enthalten also durchschnittlich 7.7 Sätze und haben einen mittleren Fehler von

$$\varepsilon = \pm 0.015 \text{ m.}$$

Auffallend ist die genaue Uebereinstimmung meiner Kurve in Bezug auf alle Schwingungen mit der Guthnickschen von 1914 (Oberste Kurve in Fig. II) Nur die Amplituden sind doppelt so gross: 0.088 gegen 0.044 m.

Die lichtelektrischen Beobachtungen von 1917 ergeben eine etwas weniger übereinstimmende Kurve. Doch ist die Verschiedenheit wegen des Mangels an Beobachtungen in den Phasen 0.13 bis 0.20 d. nicht verbürgt.

Als Vergleichstern diente bei meinen Beobachtungen  $\delta$  Bootis. Seine Helligkeit ist nach P. Ph. D. 3.59 m Farbe WG.

In der folgenden Zusammenstellung der Beobachtungen sind die beobachteten und wegen Extinktion korrigierten Helligkeitsdifferenzen in der 5. und 7 ten Kolumne angeführt.

$\gamma$  Bootis.

N:o	Datum	M. Z. D.	Gr. M. Z. Period. Jul.	$m\delta - m_7$	Ext.	$m\delta - m_7$	Phase.
<b>1916</b>							
1	5 Juli	11 52	.421	0.573	0.035	0.608	0.198
2	" "	12 12	.434	0.584	.041	.625	.211
3	" "	12 29	.446	.605	.046	.651	.223
			2421063				
4	18 Juli	11 48	.418	.695	.050	.745	.128
5	" "	12 01	.427	.573	.054	.627	.137
6	" "	12 15	.437	.537	.055	.592	.147
7	" "	12 29	.446	.514	.064	.578	.156
			2421064				
8	19 Juli	11 45	.416	.530	.050	.580	.254
9	" "	11 57	.424	.534	.054	.588	.262
10	" "	12 10	.433	.649	.059	.708	.271
11	" "	12 32	.449	.498	.063	.561	.287
12	" "	12 41	.455	.541	.071	.612	.003
			2421069				
13	24 Juli	10 53	.380	.546	.040	.586	.281
14	" "	11 1	.385	.526	.043	.569	.286
15	" "	11 9	.391	.608	.045	.653	.002
16	" "	11 44	.415	.520	.060	.580	.026
17	" "	11 57	.424	.615	.061	.676	.035
18	" "	12 6	.430	.457	.064	.521	.041
19	" "	12 15	.437	.512	.068	.580	.048
20	" "	12 27	.445	.464	.073	.537	.056
21	" "	12 39	.454	.429	.079	.508	.065
			2421111				
22	4 Sept.	9 37	.327	.467	.070	.537	.122
23	" "	9 47	.334	.500	.075	.575	.129
24	" "	9 57	.341	.486	.080	.566	.136

N:o	Datum	M. Z. D	Gr. M. Z. Period. Jul.	$m\delta - m\gamma$	Ext.	$m\delta - m\gamma$	Phase.
<b>1916</b>							
25	4 Sept.	10 7	.348	.521	.086	.607	.143
26	» »	10 17	.355	.490	.094	.584	.150
27	» »	10 27	.362	.520	.102	.622	.157
28	» »	10 37	.369	.542	.110	.652	.164
29	» »	10 45	.374	.557	.115	.672	.169
			2421113				
30	6 Sept.	9 31	.323	.625	.071	.696	.085
31	» »	9 41	.330	.625	.077	.702	.092
32	» »	9 49	.335	.543	.080	.623	.097
33	» »	9 56	.340	.453	.085	.538	.102
34	» »	10 20	.357	.548	.104	.652	.119
35	» »	10 28	.362	.568	.110	.678	.124
36	» »	10 36	.368	.536	.120	.656	.130
37	» »	10 43	.373	.512	.123	.635	.135
			2421124				
38	17 Sept.	8 20	.274	.542	.062	.604	.001
39	» »	8 29	.280	.453	.064	.517	.007
40	» »	8 36	.284	.484	.067	.551	.011
41	» »	8 43	.290	.446	.070	.516	.017
42	» »	9 3	.304	.486	.079	.565	.031
43	» »	9 10	.308	.567	.083	.650	.035
44	» »	9 18	.314	.571	.088	.659	.041
45	» »	9 26	.320	.487	.095	.582	.047
46	» »	9 32	.324	.511	.100	.611	.051
			2421132				
47	25 Sept.	8 25	.277	.656	.076	.732	.163
48	» »	8 33	.282	.578	.080	.658	.168
49	» »	8 42	.289	.595	.086	.681	.175
50	» »	8 50	.294	.585	.093	.678	.180
51	» »	9 10	.308	.504	.107	.611	.194
52	» »	9 15	.312	.485	.112	.597	.198
53	» »	9 24	.318	.523	.119	.642	.204
			2421139				
54	2 Okt.	7 41	.247	.561	.068	.629	.165
55	» »	7 47	.251	.556	.072	.628	.169
56	» »	7 53	.255	.565	.074	.639	.173

N:o	Datum	M. Z. D.	Gr. M. Z. Period. Jul.	$m_\delta - m_\gamma$	Ext.	$m_\delta - m_\gamma$	Phase
<b>1916</b>							
57	2 Okt.	8 0	.260	.574	.078	.652	.178
58	» »	8 10	.267	.482	.083	.565	.185
59	» »	8 15	.270	.542	.086	.628	.188
60	» »	8 22	.275	.523	.091	.614	.193
61	» »	8 28	.279	.543	.096	.639	.197
62	» »	8 40	.287	.506	.105	.611	.205
63	» »	8 47	.292	.463	.110	.573	.210
64	» »	8 53	.297	.472	.116	.588	.215
			2421140				
65	3 Okt.	7 36	.243	.426	.068	.494	.001
66	» »	7 41	.247	.503	.070	.573	.003
67	» »	7 47	.251	.493	.073	.566	.007
68	» »	7 53	.255	.539	.076	.615	.011
69	» »	7 58	.258	.490	.078	.568	.014
70	» »	8 16	.271	.475	.090	.565	.027
71	» »	8 23	.276	.485	.095	.580	.032
72	» »	8 29	.280	.507	.100	.607	.036
73	» »	8 49	.294	.441	.116	.557	.050
74	» »	8 57	.300	.466	.123	.589	.056
75	» »	9 5	.305	.534	.122	.662	.061
			2421154				
76	17 Okt.	7 0	.218	.501	.077	.578	.036
77	» »	7 8	.224	.554	.081	.635	.042
78	» »	7 15	.228	.552	.085	.637	.046
79	» »	7 24	.234	.452	.093	.545	.052
80	» »	7 35	.242	.489	.100	.589	.060
81	» »	8 1	.260	.510	.121	.631	.078
82	» »	8 10	.267	.556	.128	.684	.085
83	» »	8 17	.272	.537	.134	.671	.090
84	» »	8 24	.276	.488	.140	.628	.096

*β Cephei.*

Die Veränderlichkeit dieses Sterns ist ebenfalls von Prof. GUTHNICK entdeckt worden und in der ersten der öfters zitierten Abhandlungen eingehend untersucht. Das Spektrum des Sterns gehört zum Typus  $B_1$ , oder III a noch Miss MAURY. Der Stern ist nach Frost ein spektroskopischer Doppelstern, für den aus Spektrogrammen des Zeitraums 1906—1912 sich eine Periode von 0.190479 d. ergibt.

Eine Untersuchung älterer optisch photometrischer Messungen, Harvard 1895, Potsdam 1902 und Berlin 1911, weist nach GUTHNICK ebenfalls eine Veränderlichkeit des Sterns mit bedeutend grösserer Amplitude (0.12 m.) auf. Zusammen mit dem sehr genau beobachteten lichtelektrischen Maximum GUTHNICKS von 1913 ergeben die genannten 3 Reihen folgende Elemente des Lichtwechsels.

Maximum 1913 Aug. 5.350 (2419985.350) M. Z. Gr. + 0.1904825 E.

also eine etwas grössere Periode.

Da aber ein 1914 beobachtetes positives Geschwindigkeitsmaximum von Frost mit dieser Periode schlecht übereinstimmt, so wird sie von GUTHNICK verworfen und die ursprüngliche Frostsche Periode als mindestens für die Zeit 1904 bis 1914 als gültig angenommen.

Es liegen ausser dem genannten Material neuere lichtelektrische Messungen von 1917, die sehr unvollständig sind und meine sehr zahlreichen flächenphotometrischen Messungen von 1916 und 1917 vor.

Da die Bearbeitung meiner Messungen den Verdacht einer weiteren Verkleinerung der Periode nahe legte, habe ich das letzte, sicher beobachtete Maximum von GUTHNICK, Aug. 1913, als Ausgangsepoke angenommen.

Als Vergleichstern diente ε Draconis. Seine Helligkeit ist nach P. Ph. D. 3.99 m. Farbe WG +.

Die Beobachtungen erstrecken sich auf 3 Tage im Herbst 1916, und 7 Tage im Februar und März 1917. Öfters gelang es die Beobachtungen an einem Abend über nahezu die volle Periode (4.56 Stunden) auszudehnen, doch sind die einzelnen Beobachtungen bei diesem Stern doch nicht genügend scharf, um den Lichtwechsel für die einzelnen Abende abzuleiten. Es wurden deshalb mit der ursprünglichen Periode 0.190479 d. Normalörter gebildet, die 8 bis 15 Beobachtungen enthalten. Diese haben trotzdem einen mittleren Fehler von  $\pm 0.017$  m, was den Verdacht einer geringen Veränderlichkeit des Vergleichsterns

nahelegt. Doch fehlt mir das Material, um dieser Frage näher zu treten. Verbindet man die 11 Normalörter, so entsteht wieder eine der GUTHNICK'schen für 1913 ähnliche Kurve (Fig. III) Die Amplitude ist wiederum grösser, als die lichtelektrischen.

lichtelektrisch 1913		0.050 m.
optisch . . . 1916—1917		0.084 m.

Die erste Zahl wird von GUTHNICK für die mittlere Amplitude angegeben, seine Kurve ergibt 0.059 m.

Das Maximum tritt ein 1916 Okt. 28.325 (2421165.325) M. Z. Gr. also um 0.042 d. früher als die angewandte Periode verlangt. Demnach wäre eine Veränderung der Periode um  $-0.042 : 6195 = -0.0000068$  d. eingetreten.

Die GUTHNICK'schen Beobachtungen vom Jan. und Febr. 1917 ergeben ein anderes Resultat. Ich habe diese unvollständige Reihe, die mit der Rb.-Zelle und einem gelben und blauen Filter ausgeführt ist, durch Einführung einer Korrektion von + 0.195 m. für das blaue Filter homogen gemacht und zu Normalörtern vereinigt. Es ergibt sich die zweite Kurve in Fig. III. Das Maximum ist doppelgipflig. Prof. GUTHNICK bemerkt schon, dass in der Kurve nach dem 21 Januar eine Veränderung eintritt, indem neue Wellen von 0.02 — 0.03 m. Amplitude auftreten; er vermeidet es daher, diese Beobachtungen mit den früheren zu einer Lichtkurve zu vereinigen. Die Zahl der Beobachtungen ist tatsächlich ungenügend, um diese vielleicht zeitweiligen Schwankungen unschädlich zu machen. Die beiden beinahe gleich hohen Gipfel des Maximums machen die Festlegung seiner Epoche schwierig. Verlegt man sie auf den zweiten Gipfel, was in Anbetracht des ganzen Verlaufs der Kurve als das einzige Mögliche erscheint, so erhält man

Maxim. 1917 Jau. 14.265 (2421243.265) M. Z. Gr. und als Korrektion der Periode  $-0.008 : 6604 = -0.0000012$  d.

Nimmt man zunächst das Mittel aus beiden Korrekctionen für die Periode an, so wären die Veränderungen derselben annähernd folgende:

1895—1906	die Periode	0.1904825	d.
1906—1914	»	0.1904790	d.
1914—1917	»	0.1904750	d.

$\beta$  Cephei.

N:o	Datum	M. Z. D.	Gr. M. Z. Period. Jul.	$m_{\varepsilon} - m_{\beta}$	Ext.	$m_{\varepsilon} - m_{\beta}$	Phase
<b>1916</b>							
1	28 Okt.	12 14	.436	0.871	-0.028	0.843	0.130
2	» »	12 30	.447	0.951	-0.028	0.923	0.141
3	» »	12 41	.455	.835	-0.029	.806	.149
4	» »	12 50	.461	1.060	-0.029	1.031	.155
5	» »	12 58	.467	0.934	-0.029	0.905	.161
6	» »	13 56	.500	.989	-0.034	.955	.004
7	» »	13 52	.504	1.042	-0.034	1.008	.008
8	» »	14 0	.510	0.972	-0.034	.938	.014
9	» »	14 8	.515	.962	-0.035	.927	.019
10	» »	14 15	.520	.972	-0.034	.938	.024
11	» »	14 22	.525	.913	-0.034	.879	.029
2421183							
12	15 Nov.	10 18	.355	.959	-0.026	.933	.144
13	» »	10 30	.364	.884	-0.028	.856	.155
14	» »	10 41	.372	.949	-0.028	.921	.161
15	» »	10 56	.382	.933	-0.028	.905	.171
16	» »	11 10	.392	.972	-0.028	.944	.181
17	» »	11 19	.397	.937	-0.028	.909	.186
18	» »	12 26	.444	.992	-0.032	.960	.043
19	» »	12 38	.453	.999	-0.034	.965	.052
20	» »	12 47	.459	.982	-0.034	.948	.058
21	» »	12 58	.467	.882	-0.034	.848	.066
22	» »	13 10	.474	.881	-0.034	.847	.073
23	» »	13 20	.482	.940	-0.031	.909	.081
24	» »	14 21	.524	.939	-0.027	.912	.123
25	» »	14 32	.532	.903	-0.027	.876	.131
26	» »	14 40	.537	.940	-0.025	.915	.136
27	» »	14 50	.544	.935	-0.024	.911	.143
2421184							
28	16 Nov.	9 48	.334	1.016	-0.024	.992	.170
29	» »	9 58	.342	0.986	-0.026	.960	.178
30	» »	10 9	.350	1.022	-0.026	.996	.186
<b>1917</b>							
31	23 Febr.	7 49	.252	.991	+0.029	1.020	.039
32	» »	8 4	.262	.942	+0.029	.971	.049
33	» »	8 14	.270	.992	+0.029	1.021	.057
34	» »	8 24	.276	.978	+0.030	1.008	.063
35	» »	8 32	.282	1.017	+0.028	1.045	.069
36	» »	8 41	.288	1.005	+0.028	1.033	.075
37	» »	8 48	.293	0.992	+0.027	1.019	.080
38	» »	8 56	.299	.978	+0.027	1.005	.086

N:o	Datum	M. Z. D.	Gr. M. Z. Period. Jul.	$m_{\varepsilon} - m_{\beta}$	Ext.	$m_{\varepsilon} - m_{\beta}$	Phase
	1917		2421290				
39	2 März	7 55	.256	1.040	+.032	1.072	.186
40	» »	8 7	.264	0.983	.029	1.012	.004
41	» »	8 18	.272	1.024	.029	1.053	.012
42	» »	8 30	.280	1.027	.026	1.053	.020
43	» »	8 39	.287	0.946	.026	0.972	.027
44	» »	8 50	.294	.931	.024	0.955	.034
45	» »	9 25	.319	.906	.021	.927	.059
46	» »	9 34	.325	.963	.020	.983	.065
47	» »	9 40	.329	.888	.015	.903	.069
48	» »	9 50	.336	.931	.017	.948	.076
49	» »	11 21	.400	.895	.014	.909	.140
50	» »	11 31	.406	.929	.007	.936	.146
			2421294				
51	6 März	11 49	.419	.802	.020	.822	.159
52	» »	12 2	.427	.878	.019	.897	.167
53	» »	12 9	.432	.841	.020	.861	.172
54	» »	12 17	.438	.892	.024	.916	.178
55	6 März	12 38	.453	9.06	.025	.931	.003
56	» »	13 20	.482	.916	.030	.946	.032
57	» »	13 30	.489	.841	.029	.870	.039
58	» »	13 40	.496	.869	.032	.901	.046
59	» »	13 49	.502	.813	.029	.842	.052
60	» »	13 57	.507	.842	.032	.874	.057
61	» »	14 7	.514	.874	.029	.903	.064
			2421295				
62	7 März	7 55	.256	.979	.028	1.007	.044
63	» »	8 7	.264	.994	.026	1.020	.052
64	» »	8 23	.276	.920	.024	0.944	.064
65	» »	8 33	.282	.983	.024	1.007	.070
66	» »	8 44	.290	.954	.021	0.975	.078
67	» »	8 53	.296	.900	.022	.922	.084
68	» »	9 1	.302	.972	.018	.990	.090
69	» »	9 15	.312	.889	.019	.908	.100
70	» »	9 28	.321	.920	.019	.939	.109
71	» »	9 37	.327	.859	.021	.880	.115
			2421296				
72	8 März	7 45	.250	.986	.028	1.014	.085
73	» »	7 55	.256	.953	.027	0.980	.091
74	» »	8 3	.262	.903	.029	.932	.097
75	» »	8 14	.270	.859	.026	.885	.105
76	» »	8 22	.275	.868	.027	.895	.110
77	» »	8 31	.281	.942	.024	.966	.117

N:o	Datum	M. Z. D.	Gr. M. Z. Period. Jul.	$m_{\varepsilon} - m_{\beta}$	Ext.	$m_{\varepsilon} - m_{\beta}$	Phase
<b>1917</b>							
78	8 März	8 39	.287	.946	+.024	.970	.122
79	» »	8 48	.293	.916	.022	.938	.128
80	» »	11 16	.396	.870	.011	.881	.041
81	» »	11 25	.402	.916	.018	.934	.047
82	» »	11 45	.416	.840	.018	.858	.061
83	» »	12 2	.427	.861	.023	.884	.072
84	» »	12 14	.436	.885	.025	.910	.081
85	» »	12 15	.437	.852	.025	.877	.082
2421300							
86	12 März	7 44	.249	.999	.030	1.029	.084
87	» »	7 52	.254	.908	.026	.934	.089
88	» »	8 0	.260	.961	.028	.989	.095
89	» »	8 9	.266	.912	.026	.937	.101
90	» »	8 22	.275	.860	.024	.884	.110
91	» »	8 32	.282	.912	.022	.934	.117
92	» »	11 14	.394	.866	.015	.881	.039
93	» »	11 22	.400	.925	.020	.045	.045
94	» »	11 31	.406	.860	.019	.879	.051
95	» »	11 40	.412	.890	.022	.912	.057
2421308							
96	20 März	8 39	.287	.981	.011	.992	.122
97	» »	8 49	.294	.895	.015	.910	.129
98	» »	11 59	.426	.935	.025	.960	.071
99	» »	12 9	.432	.904	.027	.931	.077
100	» »	12 16	.437	.890	.027	.917	.082
101	» »	12 26	.444	.879	.028	.907	.089
102	» »	12 34	.450	.885	.028	.913	.095
103	» »	12 43	.456	.920	.029	.949	.101
104	» »	13 23	.484	.853	.029	.882	.129
105	» »	13 37	.494	.838	.031	.869	.139
106	» »	13 46	.500	.821	.028	.849	.145

### Ein Vergleich der Lichtkurven der drei Sterne.

Die in Fig. I, II und III abgebildeten Lichtkurven der 3 beobachteten Sterne weisen folgende gemeinsame Züge auf.

1.) Für alle drei Kurven ist die optisch beobachtete Amplitude der Lichtschwankung bedeutend grösser als die lichtelektrische. Wir haben folgende Verhältniszahlen:

$\alpha$ Can. Ven. ....	2.05
$\gamma$ Bootis .....	2.00
$\beta$ Cephei .....	1.47
Mittel	1.84

2.) Alle drei Kurven weisen nach dem Hauptminimum einen steilen Aufstieg auf, erreichen das Hauptmaximum aber nicht auf einmal, sondern nach einer oder zwei Schwingungen.

3.) Die Amplituden der Nebenminima sind auch alle grösser in der optischen Kurve. Die Unterschiede liegen wohl zum Teil innerhalb der Grenzen der mittleren Fehler. Die in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen sind den Kurven der Fig. I, II, III entnommen. Begreiflicherweise war nur eine Abschätzung der Amplituden der sehr schwachen Nebenminima möglich (in Bezug auf einen abgeschätzten Verlauf der Kurve, wie er sich ohne Minimum ergeben würde).

#### *Amplituden der Nebenminima.*

Nebenminimum	I	II	III
$\alpha$ Can. Ven. . . . .	0.043 — 0.012	.036 — .007	.040 — .010
Verhältnis . . . . .	3.6	5.1	4.0
$\gamma$ Bootis . . . . .	.032 — .015	.043 — .009	.012 — .011
Verhältnis . . . . .	2.1	4.8	1.1
$\beta$ Cephei . . . . .	.022 — .005	.010 — .009	.000 — .006
Verhältnis . . . . .	4.4	1.1	0.0

Die Nebenminima sind hier vom Hauptmaximum aus gezählt. Das dritte Nebenminimum fehlt in der optischen Kurve für  $\beta$  Cephei, was aber auf Beobachtungsfehler und eine Veränderung der Lichtkurve zu Beginn des J. 1917 zurückzuführen ist. Als Mittelwert der Verhältniszahlen für die Amplituden der Nebenminima ergibt sich 2.9. Bei  $\alpha$  Can. Ven. liegt das Hauptminimum vor der Mitte zwischen zwei Hauptmaximas. Entsprechend haben wir ein Nebenminimum vor und zwei nach dem Hauptminimum. Bei den beiden anderen Sternen ist es umgekehrt. Bei  $\gamma$  Bootis ist der Abstieg der Kurve ausgesprochen langsamer, als der Aufstieg, dementsprechend finden sich zwei aus-

gesprochene Nebenminima vor dem Hauptminimum und nur eins nach demselben. Bei  $\beta$  Cephei liegt das Hauptminimum beinahe in der Mitte, ein wenig nach dem folgenden Maximum verschoben. Wiederum haben wir zwei ausgesprochene Minima vor und eins nach dem Hauptminimum. Doch ist letzteres bei der eingetretenen Veränderung in der Kurve in Bezug auf die Phase und auch Amplitude verändert.

4.) Als gemeinsame Eigentümlichkeit der drei Sterne, die freilich für  $a$  Canum Ven. nicht ganz sicher gestellt ist, muss auch die Verkleinerung der Periode des Lichtwechsels vermerkt werden, denn nur die Annahme einer solchen ermöglichte es, die Kurven des Lichtwechsels für die verschiedenen Jahre in Bezug auf die Phase in Einklang zu bringen.

## II. Abschnitt.

### *Ein Versuch die Veränderlichkeit von $a$ Canum Venaticorum zu erklären.*

Für diesen Stern liegt ein reichhaltiges Material an Spektrogrammen vor. Prof. LUDENDORFF hat schon 1911<sup>1)</sup> auf die veränderliche Intensität einiger Linien im Spektrum von  $a$  Can. Ven. aufmerksam gemacht; BELOPOLSKY in Pulkowo hat diese Erscheinung auf Spektrogrammen der Jahre 1913—1916 eingehend untersucht. Diese Untersuchungen, die in 4 auf einander folgenden Schriften veröffentlicht sind,<sup>2)</sup> boten nicht geringe Schwierigkeiten und die Ansichten des Verfassers haben sich im Laufe der Untersuchungen teilweise geändert; wir wollen deshalb nur die in den letzten Schriften auf das reichhaltigste Material gegründeten Resultate BELOPOLSKY's hier zusammenfassen.

1. Im Spektrum des Sterns können 2 Gruppen von Linien unterschieden werden:

a) solche mit unveränderlichen Intensität und konstanter Radialgeschwindigkeit ( $\lambda = 412.8, 413.1, 417.8, 423.4, 426.1 \mu\mu$ ).

b) Linien mit veränderlicher Intensität und veränderlicher Radialgeschwindigkeit ( $\lambda = 413.0, 420.5, 429.0, 425.6, 427.4, 432.2, 420.1 \mu\mu$ ). Diese letzteren zerfallen noch in 2 Gruppen. Die einen erreichen ihre

<sup>1)</sup> Astron. Nachricht. 4129.

<sup>2)</sup> Bullet. de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg 1913, N:o 12; 1915, N:o 1, 1916 N:o 10.

Bullet de l'Observatoire Central Nikolas à Poulkowo, vol. VI, 10.

grösste Intensität zu Zeiten, in denen die anderen schwach werden, und umgekehrt; die eine Untergruppe dieser Linien wird von Baxandall<sup>1)</sup> mit den Linien des Europiums identifiziert; es sind das die Linien  $\lambda = 413.0, 420.5, 429.0 \mu\mu$ , zur zweiten Untergruppe gehören die anderen bisher noch nicht identifizierten Linien der zweiten Gruppe  $\lambda = 420.1, 425.6, 427.4, 432.2 \mu\mu$ .

2. Die Perioden der Intensitätsveränderung und der spektralen Verschiebung der veränderlichen Linien sind identisch und gleich 5.47 d., wobei für die Europiumgruppe die maximale Intensität der Linien mit der Geschwindigkeit 0 nahezu zusammenfällt; von der zweiten Untergruppe ist nur die Linie  $\lambda = 420.1 \mu\mu$ . untersucht; sie weist ein ähnliches Zusammenfallen des Minimums der Intensität mit der Geschwindigkeit 0 auf.

3. Ein Teil der Linien beider Untergruppen weist Verdoppelungen auf und zwar zu Zeiten ihrer geringsten Intensität. Die grösste Geschwindigkeitsdifferenz der beiden Komponenten beträgt 54 bis 60 Kilometer in der Sekunde.

Die hier angeführten Resultate der spektroskopischen Untersuchungen lassen kaum einen Zweifel darüber walten, dass zur Erklärung der verwickelten Erscheinungen die Doppelsternhypothese in erster Linie in Betracht zu ziehen ist. Das ist denn auch von BELOPOLSKY versucht worden.

Die Veränderlichkeit der Intensität und der Radialgeschwindigkeit der Linien mit derselben Periode und das Zusammenfallen ihrer maximalen und minimalen Intensität mit der Geschwindigkeit 0 spricht deutlich für die Bedeckung der einen Komponente durch die andere bei gleichzeitiger verstärkter Absorption.

Ausgehend von der Periode 5.553 d. und mit einer Auswahl der in der ersten Arbeit BELOPOLSKY's angeführten Radialgeschwindigkeiten versuchte Prof. GUTHNICK die Bestimmung der spektroskopischen Bahn mit dem Ergebnis, dass das Hauptminimum der Helligkeit des Systems 0.5 d. nach dem positiven Geschwindigkeitsmaximum der Europium-Gruppe der Linien und die untere Konjunktion 1.36 d. nach dem Nebenminimum eintritt; das würde also die Bedeckungshypothese widerlegen. Die Neubearbeitung des gesamten Beobachtungsmaterials mit der verbesserten Periode führt zu ganz anderen Resultaten.

---

<sup>1)</sup> Monthly Notices 74.

### Die spektroskopische Bahn.

BELOPOLSKY vereinigt von den Linien der Europiumgruppe zwei,  $\lambda = 429.0$  und  $\lambda = 413.0 \mu\mu$ , die eine ziemlich konstante Differenz der Radialgeschwindigkeiten von 4 Klm. aufweisen, zu einem Mittel; bei der Bildung der Normalörter erweist sich eine Veränderung der sichersten aus der Intensitätveränderung der Linien in den Jahren 1913 bis 1914 abgeleiteten Periode 5.470 d. auf 5.473 d. als angemessen. Auf diesen Normalörtern beruht seine in seiner zweiten Arbeit berechnete spektroskopische Bahn. Die Identifizierung der genannten Linien, mit denen des Europiums ist denn doch nicht als sicher anzusehen, sondern nur wahrscheinlich gemacht, und es scheint mir zunächst wahrscheinlicher die Bahnbestimmung auf die Linien zu begründen, die am sichersten und vollständigsten beobachtet sind, wie die Linie  $\lambda = 429.0 \mu\mu$ . Einige weniger vollständig beobachtete Linien, wie  $\lambda = 413.0 \mu\mu$  und andere in anderen Gruppen können vielleicht von der gemeinsamen Atmosphäre der Komponenten herrühren, die gegen die Bewegung derselben zurückbleibt und deshalb eine vergrösserte Periode und Abweichungen in der Radialgeschwindigkeit gegen die Hauptlinien aufweist.

Die Wellenlängen der Linie  $\lambda = 429.0 \mu\mu$  folgen genau der Periode 5.470 d. und ich habe die in der 2:ten Abhandlung BELOPOLSKY's, Seite 41 angeführten Normalörter zur Bahnbestimmung benutzt. Sie sind in der Fig. 1 eingezeichnet. Es ergaben sich folgende Elemente

$$\begin{aligned}
 P &= 5.470 \text{ d.} \\
 T &= 1914 \text{ April } 18.86 \\
 e &= 0.25 \\
 \omega &= 107^\circ.6 \\
 \gamma &= -6.0 \text{ klm.} \\
 \text{asini} &= 1118500 \text{ klm.}
 \end{aligned}$$

Die Linie  $\lambda = 420.5 \mu\mu$  der Europiumgruppe weist Verdoppelungen auf, die äusserst schwierig zu messen sind, sodass eine Ableitung der relativen Bahn, die BELOPOLSKY versucht, indem er systematische Messungsfehler für eine der Linien annimmt, noch äusserst unsicher ist. Auch die Linie  $\lambda = 420.1 \mu\mu$  der zweiten Gruppe, die schwach wird, wenn die Europiumlinien sich verstärken, zeigt noch schwieriger zu beobachtende Verdoppelungen während eines Teiles der Periode, wäh-

rend sie zu anderen Zeiten ganz unsichtbar ist. Wichtig und unzweifelhaft in diesen Erscheinungen bei ihrer Zusammenstellung mit den Intensitätskurven der Linien, die in Fig. I zu oberst eingezeichnet sind<sup>1)</sup>, ist, wie schon BELOPOLSKY bemerkt,

1. dass die keine Verdoppelung aufweisenden Linien,  $\lambda = 429.0, 413.0 \mu\mu$  die maximale Geschwindigkeit im Visionsradius zu Momenten ihrer minimalen Intensität haben, und ihre Geschwindigkeit 0 mit dem Moment ihrer grössten Intensität zusammenfällt.

2. dass die Verdoppelungen aufweisenden Linien  $\lambda = 420.5, 420.1$ , die zu verschiedenen Gruppen gehören, ihre Verdoppelungen zu Zeiten geringer Intensität aufweisen.

So sehr die letzte Frage auch noch der Klärung durch weitere Untersuchungen bedarf, indem es ja nahe liegt, die Verstärkung der sich verdoppelnden Linien auf ein Zusammenfliessen der beiden Komponenten zurückzuführen, so ist es doch unzweifelhaft, dass das spektroskopische Material allein für die Doppelsternhypothese mit eintretender Bedeckung der Komponenten spricht.

Entscheidend ist hier aber das nahe Zusammenfallen der Momente des zweiten und vierten Minimums der Lichtkurve mit den Momenten der grössten und kleinsten Intensität der Linien  $\lambda = 429.0$  und  $413.0 \mu\mu$  und den Momenten der Nullwerte der Geschwindigkeit im Visionsradius. Wir haben nach Fig. I

Phase	Phase
Hauptminimum . . . . . 2.2 d.	Nebenminimum 4 . . . . . 4.8 d.
Maxim. Intensität der Linien 429.0, 413.0 . . . . . 2.0	Minim. Intensität der Linien 429.0 . . . . . 4.7
Geschwindigkeit 0 im Visionsradius . . . . . 2.0	Geschwindigkeit 0 im Visionsradius . . . . . 4.7

<sup>1)</sup> Die Kurven zu oberst in Fig. I sind BELOPOLSKY's zweiter Arbeit über  $\alpha$  Can. ven. entnommen. Die einzelnen Punkte sind, um die Zeichnung nicht zu verwirren, fortgelassen. Für die Linie  $\lambda = 429.0 \mu\mu$  ist neben dem sehr unsicheren Minimum der Intensität (punktierter Linie) eine den Beobachtungen ebenso gut genügende gerade Linie gezogen werden.

So unsicher die Amplitude des Nebenminimums auch ist, so scheint doch der Versuch die photometrischer Elemente mit Hilfe der oben abgeleiteten spektroskopischen Bahn zu bestimmen, berechtigt zu sein. Doch ehe wir damit beginnen, müssen wir eine Hypothese zur Erklärung der konstanten Linien des Spektrums einfügen.

### *Die Hypothese des dritten Körpers.*

Die schon von BELOPOLSKY ausgesprochene Vermutung, dass die konstanten Linien des Spektrums sich durch die Anwesenheit eines dritten Körpers erklären, muss auf Grund der optischen Beobachtungen als bestätigt angesehen werden. Ohne hier der Frage näherzutreten, ob dieser dritte Körper als selbständiger Stern oder eine an der Bewegung der beiden Komponenten nicht teilnehmende ausgedehnte Gas-hülle anzusehen ist, haben wir in ihr die Erklärung für die Vergrösserung der Amplitude mit der Wellenmenge zu suchen. Nehmen wir an, dass der dritte Körper von bedeutend früherem Spektraltypus ist, als die beiden rotierenden, so wird sich die Veränderlichkeit der Helligkeit wesentlich im roten Teile des Spektrums abspielen und für das Auge, das den grössten Teil der blauen und violetten Strahlen des konstanten Körpers ausschaltet, prozentuell grösser sein, als für die lichtelektrische Zelle, bei der jener konstante Teil der Helligkeit die Veränderlichkeit dämpft.

### *Die photometrische Bahn.*

Die Bestimmung der photometrischen Elemente wird durch den dritten Körper noch weiter erschwert. Sollen aber durch dieselbe sowohl die optischen, als die lichtelektrische Kurve der Veränderlichkeit erklärt werden, so liegt die Möglichkeit vor, seine optische und lichtelektrische Helligkeit zu bestimmen und auszuschalten.

Die Berechnung der Bedeckungsumstände bei einer elliptischen Bahn, von der die spektroskopischen Elemente schon vorliegen, erfolgt sehr einfach nach einem Formelsystem, das hier angeführt werden soll. Es ist eine Erweiterung der von Herrn BLAJKO in seiner russischen Dissertation<sup>1)</sup> für den Fall einer Kreisbahn angewandten Formeln.

---

<sup>1)</sup> О звёздахъ типа Альголя. Москва 1912.

Wir bezeichnen durch

- $R_2$  und  $R_1$  die Radien des grösseren und kleineren Sternes;  
 $I_2$  u.  $I_1$  ihre Helligkeiten in Einheiten von  $I_1 + I_2 = 1$ ;  
 $\frac{g}{d}$  den scheinbaren } Abstand ihrer Zentren;  
 $d$  den wahren }  
 $\tau_1$  u.  $\tau_2$  die Momente der Berührung der Scheiben oder des Beginns der Helligkeitsabnahme;  
 $v_1$  u.  $v_2$  die wahren } Anomalien in diesen Momenten;  
 $E_1$  u.  $E_2$  die exzentrischen }  
 $v^{\circ}_1$  u.  $v^{\circ}_2$  die wahren Anomalien in den Momenten des Haupt- u. des Nebenminimums.

Bezeichnen noch  $\xi$  und  $\eta$  die Zentriwinkel am kleineren und grösseren Stern zwischen der Verbindungsstrecke der Zentren beider Sterne und den Schnittpunkten der Kreise, so berechnet sich die Helligkeit des Systems für jeden Bedeckungsmoment nach den bekannten Formeln

$$\left. \begin{aligned} 1 - H &= I_2 \left( \frac{R_1^2 \xi - \frac{1}{2} \sin 2\xi}{\pi} + \frac{\eta - \frac{1}{2} \sin 2\eta}{\pi} \right) \\ 1 - H &= I_1 \left( \frac{\xi - \frac{1}{2} \sin 2\xi}{\pi} + \frac{R_2^2 \eta - \frac{1}{2} \sin 2\eta}{\pi} \right) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{wenn der kleinere} \\ \text{.....} \\ \text{wenn der grössere} \end{array} \quad (A)$$

Stern der Bedeckende ist,

wobei die Funktion  $F(x) = \frac{x - \frac{1}{2} \sin 2x}{\pi}$  Tafeln entnommen werden kann.

Die Winkel  $\xi$  u.  $\eta$  erhält man aus den Formeln

$$\tan a = \frac{1 - R_1 : R_2}{1 + R_1 : R_2}; \tan \delta_1 = \frac{\cot g i}{\sin(v_1 - v^{\circ}_1)} \quad \dots \quad (B)$$

$$\left. \begin{aligned} \tan \delta &= \frac{\cot g i}{\sin(v - v^{\circ})}; k = \frac{\sin \delta}{\sin \delta_1} \cdot \frac{1 - \cos E_1}{1 - \cos E} \\ \tan^2 \frac{1}{2}(\xi + \eta) &= \frac{k^2 - 1}{1 - k^2 \tan^2 a}; \tan \frac{1}{2}(\xi - \eta) = \tan(\xi + \eta) \tan a \end{aligned} \right\} \quad (C)$$

Ausgehend von verschiedenen Annahmen über den Wert des Verhältnisses  $R_1 : R_2$  und der Neigung  $i$  werden die Formelsysteme (C), (B) und (A) durchgerechnet, bis eine genügende Uebereinstimmung

der berechneten und der beobachteten Lichtkurve erreicht ist. Zu beachten ist dabei, dass

$$0 < \frac{1}{2}(\xi + \eta) < 90^\circ \text{ und } \xi > \eta \text{ ist.}$$

Die grosse Halbaxe der relativen Bahn erhält man dann aus der Formel

$$a = \frac{(R_1 + R_2) \sin \delta_1}{\cos(1 - \cos E_1)} \dots \quad (D)$$

Bei der Durchrechnung der Systeme (C), (B), (A) für das Nebenminimum ist der Index 1 durch 2 zu ersetzen.

### Ausgehend von den Amplituden der Minima

	Hauptminimum	Nebenminimum
optisch	$m_{\max.} - m_{\min.} = -0.090 \text{ m.}$	$m_{\max.} - m_{\min.} = -0.040 \text{ m.}$
lichtelektrisch	$\gg = -0.044 \text{ m.}$	$\gg = -0.010 \text{ m.}$

wurde durch successive Näherung, wobei eine Reihe berechneter Bahnen mit verschiedenen Werten der Neigung  $i$  und das Verhältnisses der Radien  $R_1 : R_2$  als Grundlage dienten, das Helligkeitsverhältnis der drei Komponenten des Systems  $I_0$  und  $I_1, I_2$  bestimmt. Es fand sich

$$\begin{array}{ll} \text{optisch} & I_0 = \frac{1}{2}(I_1 + I_2) \\ \text{lichtelektrisch} & I_0' = 2.5(I_1' + I_2') \end{array}$$

Bei der Auswahl der Werte wurde auch darauf Rücksicht genommen, dass photographisch  $I_1'$  und  $I_2'$  nicht mehr, als um zwei Größenklassen verschieden sein können, weil sonst die Verdoppelung der Linien nicht möglich wäre.

Es ist demnach der unbewegliche Körper photographisch oder lichtelektrisch der wirksamste und durch ihn die hohe Spektralklasse  $B_8$  des Systems bedingt.

Die Bedeckungselemente des Doppelsterns sind:

$$\begin{array}{ll} i = 54.0^\circ & \\ \frac{R_1}{R_2} = 0.60 & \\ \text{optisch } I_1 = 0.75 & \text{lichtelektrisch } I_1' = 0.85 \\ I_2 = 0.25 & I_2' = 0.15 \end{array}$$

Mit ihnen und den oben angeführten Werten führt  $I_0$  und  $I_0'$  ergibt sich dann die in der Figur I gestrichelt eingezeichnete Kurve der Ver-

änderlichkeit des Systems. Eine bessere Uebereinstimmung ist bei den angenommenen spektroskopischen Bahnelementen nicht zu erreichen. Da die Veränderlichkeit schon wegen der anderen Minima nicht durch Bedeckung allein zu erklären ist, so ist es verfrüht eine genauere Uebereinstimmung anzustreben.

Die beiden sich bedeckenden Sterne sind von verschiedener Farbe, denn die Flächenhelligkeit des grösseren ist

$$\text{optisch } 0.36 \times 0.33 = 0.12$$

photographisch  $0.36 \times 0.177 = 0.06$  der Flächenhelligkeit des kleineren. Würde der dritte Körper nicht mitwirken, so hätten wir die für die Cepheiden typische Erscheinung, dass das Hauptminimum photographisch eine grössere Amplitude aufweisen würde.

Es ist der hellere Stern der an Umfang kleinere. Wir haben hier wieder einen Fall, wie ihn mehrere Algoveränderliche aufweisen. (U. Cephei, U Scuti u. a.).

#### *Die Veränderlichkeit des Farbenindex.*

Prof. GUTHNICK macht schon in seiner zweiten Arbeit über *a Canum Ven.* (Seite 73) darauf aufmerksam, dass seine sehr genauen lichtelektrischen Bestimmungen des Farbenindex von April 3 und April 8, 1916 stark von einander abweichen. Neuere Bestimmungen desselben habe ich einer brieflichen Mitteilung von ihm zu danken. Sie stimmen mit den hier erhaltenen Resultaten über den Farbenunterschied der drei Komponenten des Systems gut überein.

Die hier angeführten Phasen der GUTHNICK'schen Beobachtungen sind nur auf 0.1 d. genau, da die genaueren Beobachtungszeiten nicht mitgeteilt sind. Ich teile die Beobachtungen in 2 Gruppen, weil zu Beginn des Jahres 1921 nach GUTHNICK eine Veränderung im System stattgefunden hat, wobei es um 0.1 m. heller wurde.

#### *Farbenindex von *a Can. Ven.**

	1916 April 3	1916 April 8	1920 April 16	1921 März	1921 April 28
Phase . . . .	4.15	3.70	4.15	3.3	2.1
Farbenindex . .	— 0.65	— 0.60	— 0.654	— 0.640	— 0.620

Hiernach wird der Stern weisser 1) bei der Bedeckung des gelben Sterns (Phase 4.15), was die grössere Amplitude des Nebenminimums

in den optischen Strahlen erklärt; 2) zwischen dem Hauptminimum (Phase 2.1), also der Zeit der Bedeckung des weisseren Sterns und der Phase 3.3 d., welche ausserhalb der Bedeckungsminima fällt. Bildet man die Differenzen  $(m_1 - m_2)^{\text{opt.}} - (m_1 - m_2)^{\text{lichtel.}}$  für die entsprechenden Phasen der obigen Tabellen aus den Kurven der Fig. I, so erhält man

aus der Kurve — 0.070 gegen — 0.054 aus der Tabelle  
und » » » — 0.014 » — 0.20 » » »

somit innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit eine Bestätigung der Unterschiede der optischen und lichtelektrischen Kurven.

### *Die Dimensionen des Systems.*

Mit dem gefundenen Werte der Neigung findet sich die grosse Halbaxe der Bahn um den Schwerpunkt

$$a = 1382520 \text{ klm.}$$

BELOPOLSKY hat den Versuch gemacht aus vereinzelten Messungen der höchst schwierigen zweiten Komponente der Linie  $\lambda = 420.5$  auch die relativen Bahnen der beiden Komponenten des Systems zu berechnen, wobei  $i = 90^\circ$  angenommen wurde. Die von ihm abgeleitete Exzentrizität ist wesentlich grösser ( $e = 0.36$ ) als die hier gefundene, doch kaum sicherer. Zur näherungsweisen Berechnung der Massen der Komponenten sollen hier seine Bahnachsen benutzt werden, die in Bullet. de l'Acad. Imper. des Sciences 1915, N:o 1, pag. 43 angeführt sind. Mit dem Werte der Neigung  $i = 54^\circ$  ergeben seine Zahlen als Werte der Halbaxen der Bahnen um den Schwerpunkt:

$$a_2 = 2052000 \text{ klm.}$$

$$a_1 = 3256000 \text{ »}$$

Hier ist  $a_2$  die Halbaxe der Bahn des schwereren Körpers der den grösseren Radius und die geringere Leuchtkraft hat. Als Halbaxe der relativen Bahn des einen Körpers um den andern ergibt sich

$$a = 5308000 \text{ klm.}$$

Hieraus folgt für das Massenverhältnis

$$m_2 : m_1 = 1.6$$

$$\text{und weiter } m_1 + m_2 = 0.19 \text{ m}_\theta$$

$$m_2 = 0.117 \text{ m}_\theta$$

$$m_1 = 0.073 \text{ m}_\theta$$

Aus der photometrischen Bahn erhalten wir nach Formel (D)

$$\begin{aligned} R_1 : R_2 &= 0.60 \\ a &= 1.124 (R_1 + R_2) = R_1 \cdot 1.6 : 1.124 \\ \text{und hieraus} \quad R_2 &= 2733000 \text{ klm.} \\ R_1 &= 1640000 \quad \Rightarrow \end{aligned}$$

Weiter erhalten wir als Verhältnis der Dichtigkeiten der beiden Körper

$$d_2 : d_1 = 0.35$$

und im Verhältnis zur Dichte der Sonne, deren Radius zu 700000 klm angenommen

$$\begin{aligned} R_2 &= 3.9 R_\odot ; d_2 = 0.002 d_\odot \\ R_1 &= 2.2 R_\odot ; d_1 = 0.007 d_\odot \end{aligned}$$

Hiermit sind alle Dimensionen des Systems in erster Annäherung bestimmt und erlauben es uns ein Bild der Bewegungsverhältnisse zu entwerfen.

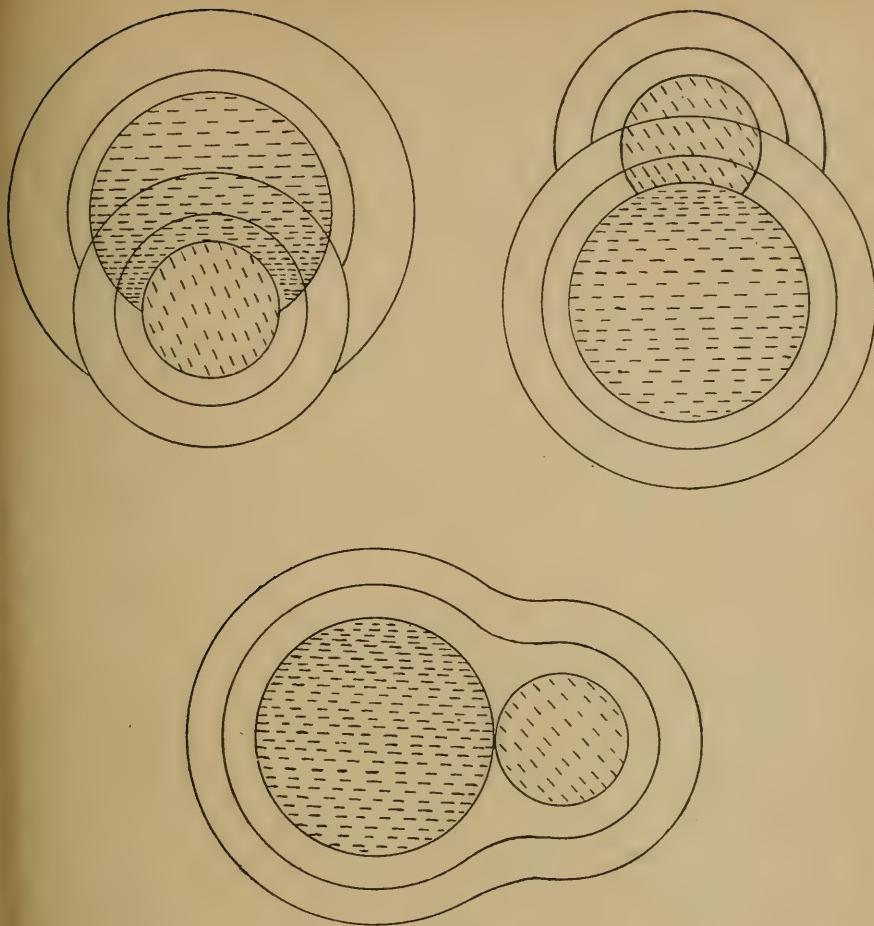
### *Die Bewegungsverhältnisse.*

BELOPOLSKY findet als Mittel für die Radialgeschwindigkeiten der konstanten Linien des Spektrums<sup>1)</sup> — 5.8 klm. in genauer Uebereinstimmung mit der von uns abgeleiteten Geschwindigkeit des Schwerpunktes der rotierenden Sterne  $\gamma = -6.0$  klm. Damit allein ist die Anwesenheit eines dritten Körpers im System  $\alpha$  Canum Ven. bewiesen. Nach der hier entwickelten Hypothese erklärt seine Helligkeit, welche photographisch die Helligkeit der rotierenden Körper um eine Grössenklasse übersteigt, die eigentümliche Verschiedenheit der Amplituden des optischen und lichtelektrischen Lichtwechsels, und die hohe Spektralklasse des Systems. Die beiden rotierenden Sterne gehören den letzten Spektralklassen an; in der Tat folgt aus den in der photometrischen Bahn abgeleiteten Verhältnissen, dass der Farbenindex des beweglichen Systems ungefähr 2 m. beträgt. Die grössere und dunklere der beiden Komponenten des rotierenden Systems wäre dann den äusserst roten Sternen zuzuzählen, und ist deshalb photographisch nur wenig bemerkbar.

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. Imper. des Sciences 1915 N:o 1, Seite 41.

Die reine Bedeckungstheorie zur Erklärung auch nur der zwei Bedeckungsminima der Lichtkurven ist in diesem System natürlich nur als erste Annäherung zu betrachten. Wir werden den verwickelten Verhältnissen, die sowohl das Spektrum wie die Lichtkurven aufweisen nicht anderes gerecht werden, als durch Annahme sehr verstärkter Absorption in der Atmosphäre des bedeckenden Sternes. Es ist ja die lichtelektrisch bedeutend hellere Komponente des Systems, die die grössere Radialgeschwindigkeit aufweist und deren Linien dabei im Spektrum die weniger auffallenden sind. Das ist zum Tiel durch das Zusammenfliessen mit den Absorptionslinien des dunkleren Sternes zu erklären, z. T. vielleicht durch eine Ueberlagerung durch das kontinuirliche Spektrum des helleren dritten Körpers. Der dunklere und grössere rotierende Körper ist es, dessen Linien ( $\lambda = 413.0, 420.5, 429.0 \mu\mu$ ) durch ihre Breite und ausgesprochene Veränderlichkeit die Aufmerksamkeit der Beobachter auf sich gelenkt haben. In den Knotenpunkten der Bahnen erscheint neben der breiten Linie des dunklen Körpers die feine scharfe Linie des helleren.

Die Dimensionen der Bahn im Verhältnis zur Grösse der rotierenden Sterne geben uns eine Aufklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse. So unsicher auch der Wert der abgeleiteten Exzentrizität ist, sowie auch die Werte der Radien der beiden Sterne, letzteres besonders dank dem Umstande, dass die Minima der Lichtkurven vielleicht wesentlich durch Absorption und weniger durch Ueberdeckung der Teile hervorgerufen sind, so scheint es doch unzweifelhaft, dass die Sterne sich im Periastron vereinigen, ihre Atmosphären sich also durchdringen, im Apastron wieder getrennt sind. In den Knotenpunkten erhalten wir das Licht beider Sterne getrennt, in den Oppositionen gemischt. Im Hauptminimum, wo der grössere und dunkle Körper vor dem kleineren und helleren steht, dringt das Licht des letzteren durch die Atmosphäre des ersteren hindurch und verstärkt seine Absorptionslinien. Es ist auffallend und bezeichnend, dass von den hier sich verstärkenden Linien nach BELOPOLSKY's Kurven zu urteilen, nur ein Teil und vielleicht keine einzige ausser dem Maximum der Intensität auch ein Minimum aufweist. Die Linie  $\lambda = 413.0 \mu\mu$  zeigt ein scharfes Maximum nur zwischen den Phasen 0.4 und 3.6 d., während sie in den übrigen Phasen konstant ist. Für die Linien  $\lambda = 420.5, 429.0 \mu\mu$  ist das Phasenintervall der Veränderlichkeit grösser, die von BELOPOLSKY gezeichneten Minima aber, wie aus der Unsicherheit der Kurven folgt, mehr gedacht, als wirklich beobachtet. Hiernach zu urteilen, wäre die



Identifizierung dieser 3 Linien mit denen des Europiums als zweifelhaft anzusehen. Wir hätten uns vielmehr zu denken, dass das Element mit der Linie  $\lambda = 413.0 \mu\mu$  in einer tieferen Schicht der Atmosphäre des dunkleren Körpers gelagert ist, und die Verstärkung seiner Linien daher kürzere Zeit andauert, weil der hellere Körper eine kürzere Zeit durch die betreffende Schicht bedeckt ist. Die nebenstehende Figur veranschaulicht die hier entwickelte Hypothese. Es ist klar, dass die aus der Lichtkurve berechneten Radien der Sterne und die ohne Rücksicht auf die Absorption berechnete Neigung der Bahn nur eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit sein können. Da die Absorption die

Bedeckungsminima noch verstärkt, so ist jedenfalls die wahre Neigung kleiner oder der undurchsichtige Kern des dunkleren Sternes kleiner anzunehmen. Unsere Zeichnung gibt ein schematisches Bild der Bedeckungsverhältnisse bei der Annahme sehr ausgedehnter Atmosphären beider Sterne. Die Grenzen, bis zu denen sich die verschiedenen Gase der Atmosphären erstrecken, könnten bei einer sorgfältigen Untersuchung der Dauer der Veränderlichkeit ihrer Linien bestimmt werden. Zunächst ist das unmöglich. Gase, deren Linien keine Verdoppelung in den Knotenpunkten der Bahn aufweisen, gehören der Atmosphäre nur eines Sternes an. Eine Verdoppelung der Linien in den Knotenpunkten beweist die Anwesenheit des betreffenden Gases in den Atmosphären beider Sterne. Diese wäre für die äusseren Schichten bei der im Periastron eintretenden Mischung der Atmosphären ja auch notwendig anzunehmen.

Die Linie 420.1 gehört ihrer Radialgeschwindigkeit nach zum helleren der rotierenden Körper. Sie zeigt eine konstante Intensität bis auf das Phaseninterwall 0.4 bis 3.2 d., in welchem sie im Gegensatz zu den Linien des dunklen Sternes ein deutliches Minimum der Intensität aufweist. Hier haben wir anzunehmen, dass das betreffende Gas in der Atmosphäre des dunkleren Sternes nicht vorhanden ist, die Abschwächung der Linie also durch eine Abschwächung des Spektrums des verdunkelten Sternes erklärt wird, oder Ueberdeckung durch das kontinuirliche Spektrum des schwächeren Sternes. Es muss dahingestellt bleiben, wie weit der dritte nicht rotierende Körper des Systems durch sein Spektrum die veränderlichen Linien des Systems beeinflusst. Der Umstand, dass die veränderlichen Linien des dunkleren Körpers, die keine Verdoppelungen aufweisen, auch ausserhalb der Bedeckungsphasen deutlich sichtbar sind, legt die Vermutung nahe, dass sie durch eine identische oder sehr nahe liegende Linie des helleren konstanten Körpers ständig eine Verstärkung erfahren, d. w. s. nicht durch das kontinuirliche Spektrum desselben überlagert sind.

Ueber die Natur des dritten Körpers können zunächst nur Vermutungen ausgesprochen werden. Der hohe Spektraltypus desselben spricht dafür, dass wir es mit einem Zentralkörper zu tun haben, um den der Doppelstern rotiert. Es wird in so einem Falle die Radialgeschwindigkeit des Schwerpunktes des Doppelsternes mit der Zeit eine Veränderlichkeit aufweisen.

Anderseits ist es nicht ausgeschlossen, dass der an der Rotation nicht teilnehmende Körper ein Gasnebel etwa eine sehr ausgedehnte Atmos-

phäre des rotierenden Systems ist. Der Umstand, dass das Spektrum des Systems dem Typus Ap angehört, der helle Linien aufweist, dürfte für diese Annahme sprechen.

*Die Nebenminima* der Lichtkurve können nach den jetzt herrschenden Auffassungen verschiedene Erklärungen haben.

Nach der Pulsationstheorie hätten wir anzunehmen, dass die starke Annäherung der Sterne im Periastron der Anlass zum Entstehen von Schwingungen beider Gasmassen ist. Die Periode dieser Schwingungen steht in einem konstanten Verhältnis zu der Umlaufszeit. Es wäre dann ein durch die Pulsation bedingtes Minimum zur Zeit des Hauptminimums anzunehmen, das durch letzteres überdeckt in der Lichtkurve verschwindet. Die Periode der Schwingung wäre dann entsprechend den 4 Minimas bei den Phasen 0.6, (1.9), 3.3, 4.7 d. zu 1.3 d. anzunehmen. Nach Eddington wird der Stern bei seinem kleinsten Umfange am hellsten, die Minima entsprächen also den Momenten der grössten Ausdehnung.

Schwieriger wäre es die Flutwellenhypothese, die in letzter Zeit von GUTHNICK und NÖLKE<sup>1)</sup> für die Veränderlichen des  $\delta$  Cepheitypus verfochten wird, zur Erklärung der Lichtkurve heranzuziehen. Nach ihr wäre die Veränderlichkeit bei einem System wie  $\alpha$  Canum Ven. in den Hauptminima durch Ueberdeckung, in den Nebenminima durch verminderten sichtbaren Umfang und auch die Veränderlichkeit der Absorption zu erklären. Nach NÖLKE eilt den beiden Sternen bei ihrem Umlauf umeinander ein sich auch auf die Atmosphären der selben erstreckender gewaltiger Flutberg voraus. Liegt er in der Gesichtslinie, so bewirkt die verstärkte Absorption in ihm die Abnahme der Helligkeit des Systems. Nun wird aber nach unseren Beobachtungen der Stern zur Zeit der Nebenminima weisser. (Siehe Seite 20). Wenn dieses Resultat auch noch nicht als verbürgt anzusehen ist, so kommt als weitere Schwierigkeit hinzu, dass die Nebenminima mit den Momenten der grössten positiven und negativen Geschwindigkeit im Visionsradius, also auch mit den Momenten des grössten sichtbaren Umfanges des Systems nahezu zusammenfallen.

Alle diese von den Cepheiden abweichenden Erscheinungen werden erst durch eine genaue Untersuchung der Veränderlichkeit des Farbenindex und weitere spektrographische Messungen aufgeklärt werden.

<sup>1)</sup> Astron. Nachrichte N:o 5189.

## Zusammenfassende Übersicht.

1. Die Beobachtungen der Sterne  $\alpha$  Can. ven.,  $\gamma$  Bootis und  $\beta$  Cephei mit einem optischen Flächenphotometer ergeben Lichtkurven, die mit den von Prof. GUTHNICK lichtelektrisch abgeleiteten in Bezug auf Perioden und Phasen aller Minima übereinstimmen, deren Amplituden aber *optisch* bedeutend grösser sind als *lichtelektrisch* (oder photographisch).

2. Die Genauigkeit flächenphotometrischer Messungen ist bedeutend grösser als die mit dem ZÖLLNERS'chen Photometer erreichbare ( $m_F$ . 0.<sup>m</sup>03 bis 0.<sup>m</sup>04 gegen 0.<sup>m</sup>07 bis 0.<sup>m</sup>09).

3. Die übereinstimmung der optischen und lichtelektrischen Kurven für die Sterne wurde durch kleine Verbesserungen der von Prof. GUTHNICK abgeleiteten Perioden des Lichtwechsels erreicht.

4. Die Perioden aller 3 Sterne nehmen langsam ab.

5. Zur Erklärung der Vergrösserung der Amplitude mit der Wellenlänge wird die Anwesenheit eines dritten Körpers von bedeutend früherem Spektraltypus als der durch die veränderliche Radialgeschwindigkeit in allen 3 Fällen nachweisbare Doppelstern angenommen.

6. Für  $\alpha$  Can. Ven. wird nach BELOPOLSKY's Daten für die Radialgeschwindigkeiten eine spektroskopische Bahn gerechnet.

7. Da diese mit der Lichtkurve zusammengestellt für die Bedeckungstheorie entscheidet, wird auch eine photometrische Bahn gerechnet, wobei die Helligkeit des dritten Körpers aus der Bedingung bestimmt und ausgeschaltet wird, dass so wohl die optische als die lichtelektrische Lichtkurve durch die Bedeckung erklärt werden müssen.

8. Die freilich noch sehr unsicheren Bahnelemente ergeben, dass die Komponenten des Doppelsterns im Periastron mit ihren Atmosphären zusammenfliessen, im Apastron sich trennen. Doch sind die Dimensionen der Kerne und der Atmosphären noch äusserst unsicher.

9. Ausgedehnte Atmosphären werden aus der veränderlichen Intensität der Spektrallinien gefolgert, die von BELOPOLSKY eingehend untersucht ist. Die Bedeckungshypothese erklärt in grossen Zügen die hier beobachteten Erscheinungen.

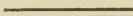
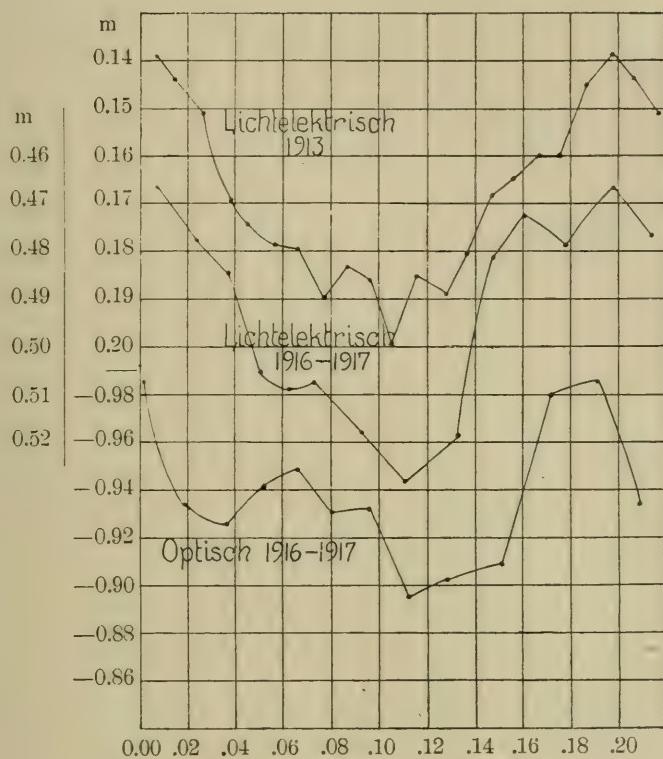


Fig. III.

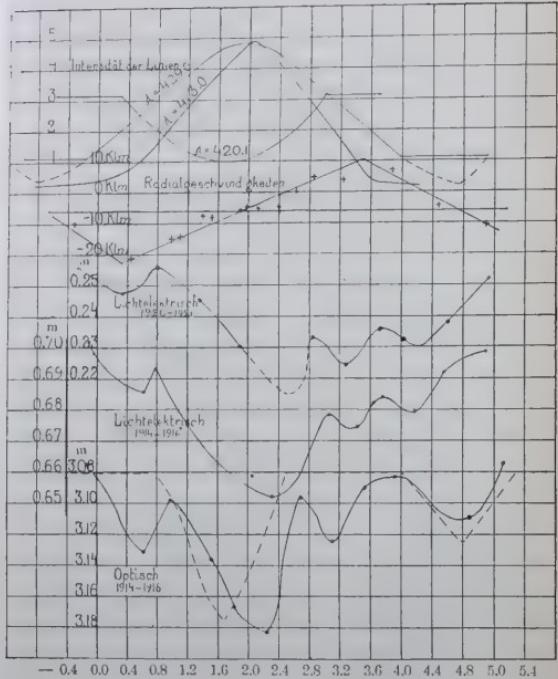
$\beta$  Cephei.



ien im Spektrum.

Fig. I.

*α Canum Venaticorum.*



Auf der Abszissenaxe sind die Phasen in Tagen abgelegt.

Die Ordinatenachsen enthalten Helligkeitsdifferenzen der untersuchten Sterne gegen hellere Vergleichsterne.

Die oberste Kurve in Fig. I enthält die von Belonolsky in willkürlichen Massstabe gemessenen Intensitäten der Absorptionslinien im Spektrum.

Die zweite Kurve in Fig. II — die Radialgeschwindigkeiten der Linie 4 = 429.0  $\mu\mu$  in Kilometern.

Fig. II.

$\gamma$  Bootis.

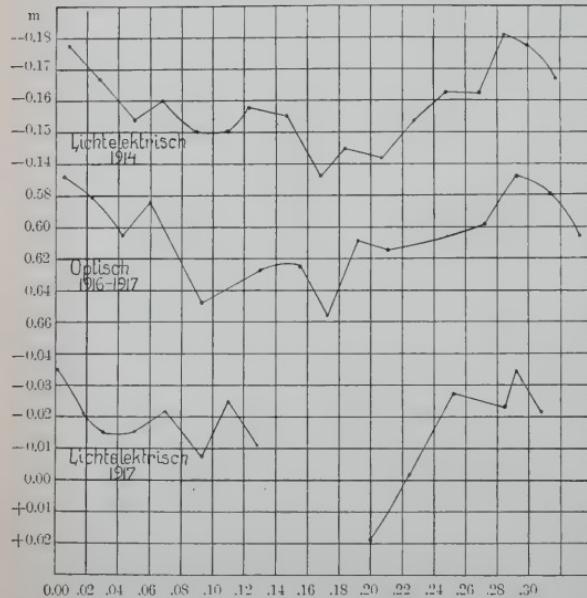
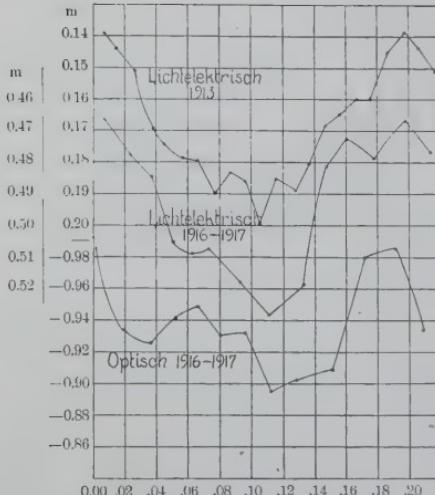


Fig. III.

### $\beta$ Cephei.



# Das Funkenpotential von Kugelelektroden bei Ladung durch sehr schnelle elektrische Schwingungen

von

PEHR CEDERCREUTZ.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors N:o 56).

(Leitung: A. o. Prof. emeritus A. F. Sundell).

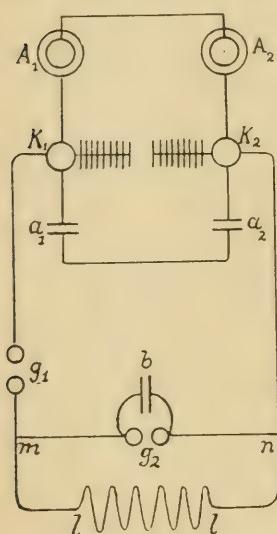
(Am 22. nov. 1922 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

1. Eine geladene Kapacität entladet sich durch einen Funken  $g_1$  in ein verzweigtes System, bestehend aus einem Zweige mit Selbstinduktion und einem Zweige mit einer zweiten Funkenstrecke  $g_2$ . Bei hinreichend kleiner Länge dieser Strecke entsteht auch hier ein Funke. Wird  $g_1$  konstant erhalten und verlängert man  $g_2$ , so erreicht man hier letztens eine Schlagweite, bei welcher ein Funke eben noch überspringt. Diese Grenzschlagweite wächst, wenn der Hauptfunke verlängert wird, zeigt sich aber in einem gegebenen Kreise ziemlich sicher bestimmbar, und zwar so, dass bei sehr kleiner Vergrösserung der Strecke eine Entladung hier nicht mehr eintrifft. Die Zuschaltung eines Kondensators an die Elektroden von  $g_2$  ändert merkbar die Grösse der Grenzschlagweite.

Man darf annehmen, dass das Funkenpotential bei  $g_2$  dargestellt wird durch den grössten Werth, den die Oscillationsspannung dort erreichen kann. Aus den Bahnkonstanten werden wir hier diesen Maximalwerth berechnen und so ermitteln, in wie weit vorhandene Formeln und Tabellen (von CHRYSTAL, HEYDWEILLER u.a.) für den Zu-

sammenhang zwischen Funkenlänge und Funkenpotential bei den hier vorkommenden sehr schnellen elektrischen Schwingungen noch gültig sind.

Durch die Ueberlegungen im Folgenden wird es sich zeigen, dass der Strömungszustand bei diesen Versuchen aus zwei gedämpften Sinusschwingungen zusammengesetzt ist: aus einer sehr schnellen und einer relativ langsamen Schwingung. Die Amplitude bei  $g_2$  erreicht ein erstes Maximum nach einer halben Oscillation der schnelleren Schwingung. Man kann nun nicht sicher behaupten, dass schon dann der Funke bei  $g_2$  entsteht; es ist im Gegentheil wahrscheinlich, dass sehr viele solche Halbosillationen ohne Funken verlaufen, durch welche



die Luft zwischen den Elektroden für den Durchgang der Elektricität bereitet wird, wie bei statischer Ladung der Elektroden. Es liegen sogar Versuche vor<sup>1)</sup>, dass dieser Funke erst in der zweiten Halbosillation der langsamen Schwingung entsteht, wenn schon die Spannungsamplitude durch die Dämpfung herabgesetzt ist. Die soeben angenommene Definition des Funkenpotentials bezieht sich somit auf die Thatsache, dass die in Frage stehende Maximalspannung erforderlich ist um überhaupt einen Funken hervorzurufen; dieser Funke mag wohl erst später bei einer kleineren Spannung erscheinen, aber dann durch eine Luftsicht, die leichter den Durchgang der Elektricität zulässt.

2. Die vollständige Versuchsanordnung wird durch die beigelegte Figur dargestellt. Jeder

Konduktor  $K_1$ ,  $K_2$  einer doppelten HOLTZ'schen Influenzmaschine nach POGGENDORFF's Konstruktion ist in leitender Verbindung mit der äusseren Belegung einer grossen Leydenerflasche  $A_1$ ,  $A_2$  und mit den inneren Belegungen eines Paares  $a_1$ ,  $a_2$  kleiner zur Maschine gehöriger Flaschen. Die inneren Belegungen der grossen Flaschen und die äusseren Belegungen der kleinen Flaschenpaare sind metallisch verbunden; die an den Konduktoren geschalteten Kapacitäten  $C_1$ ,  $C_2$  stehen somit in Serienverbindung und die geladene Kapacität ist  $C = C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$ .

<sup>1)</sup> Vergl. A. F. SUNDELL: Undersökning om elektriska disjunktionsströmmar, Helsingfors 1870, S. 68. Pogg. Ann. CXLV, 1872: Untersuchungen über elektrische Disjunctionsströme, S. 511—519.

Die Funken  $g_1 g_2$  entstehen zwischen den Kugelelektroden zweier Funkenmikrometer mit getheilten Trommeln; die Funkenstrecken kann man auf 0,1 mm genau feststellen. Bei  $g_1$  wurden Eisenkugeln, bei  $g_2$  Bleikugeln von 2 cm Durchmesser angewandt. Diese Kugeln wurden nur mit Tageslicht beleuchtet. Als Leitung wurden im Uebrigen benutzt: in der Hauptbahn 1 mm dicke Kupferdrähte  $K_1 g_1$ ,  $g_1 m$  und  $m K_2$  von zusammen 201 cm Länge, im Zweige  $m l l n$  eine Induktionsspule  $l l$  und im Zweige  $m g_2 n$  nur die 2 mm dicken Elektrodenhalter. Als Kapazitäten  $b$  bei  $g_2$  dienten mit Stanniol belegte Dekantergläser: die Belegungen wurden durch feine Silberketten mit den Elektroden verbunden.

3. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass, seitdem eine bestimmte Schlagweite bei  $g_2$  festgestellt worden war,  $g_1$  vergrössert wurde, bis dass regelmässige Entladung bei  $g_2$  eintrat. Dieser Zustand wurde nicht unvermittelt erreicht, sondern wurde durch eine Strecke von 0,1—0,2 mm vorbereitet, wo schon zufällig Funken auftraten. Als Funkenlänge  $g_1$  wird die Schlagweite angegeben im Moment, wenn die Funken bei  $g_2$  sicher regelmässig auftraten. Die Kolumne  $g_2$  in der folgenden Tabelle 1. enthält die bei  $g_2$  festgestellten Schlagweiten in Millimetern, die Kolumnen  $C_0$ ,  $C_I$ ,  $C_{II}$ ,  $C_{III}$  und  $C_{IV}$  zeigen die nötigen Hauptschlagweiten  $g_1$  ohne Kondensator und mit den Kondensatoren  $C_I$ ,  $C_{II}$ ,  $C_{III}$  und  $C_{IV}$  bez. Die Kolumnen  $Diff.$  zeigen die Wirkung (positiv eine Vergrösserung, negativ eine Verkleinerung) des zugeschalteten Kondensators auf die Hauptschlagweite.

Tabelle 1. Hauptschlagweiten in Millimetern.

$g_2$	$C_0$	$C_I$	$Diff.$	$C_{IV}$	$Diff.$	$C_0$	$C_{III}$	$Diff.$	$C_0$	$C_{II}$	$Diff.$
1,7	2,2	2,1	-0,1	3,8	+1,6	2,3	2,9	+0,6	—	—	—
2,7	3,2	3,1	-0,1	5,8	2,6	3,3	4,3	1,0	—	—	—
3,7	4,1	4,0	-0,1	8,0	3,9	4,2	5,6	1,4	4,7	4,8	+0,1
4,7	5,3	5,1	-0,2	9,9	4,6	5,2	7,2	2,0	5,9	6,0	0,1
5,7	6,3	6,3	0,0	12,1	5,8	6,4	9,2	2,8	7,1	7,5	0,4
6,7	7,9	8,1	+0,2	15,1	7,2	8,0	11,4	3,4	8,5	9,2	0,7
7,7	9,2	10,5	+1,3	21,2	12,0	9,4	14,0	4,6	9,7	11,5	1,8
8,7	—	—	—	—	—	—	—	—	11,5	14,6	3,1

Ueberhaupt wird die Hauptschlagweite durch den Kondensator bei  $g_2$  vergrössert; die sehr kleinen negativen Differenzen bei dem schwächsten Kondensator  $C_I$  müssen wohl als zufällig betrachtet werden.

4. Um die Selbstinduktion  $l$  der Spule  $ll$  zu erhalten wurde zuerst eine grössere Selbstinduktion  $l_1$  bestimmt durch die von J. C. MAXWELL<sup>1)</sup> angegebene Brückenanordnung mit Hülfe einer Normalkapazität von 1 Mikrofarad, die durch eine Spannung von 60 Volt geladen wurde. Die Wirkung wurde verstärkt durch die Anwendung eines DOVE'schen Disjunktors nach G. WIEDEMANN's Konstruktion.<sup>2)</sup> Es wurde erhalten  $l_1 = 254 \cdot 10^3$  cm. Mit  $l_1$  wurde dann  $l$  verglichen durch eine auch von MAXWELL<sup>3)</sup> vorgeschlagene Brückenkombination mit zwei verschiebbaren Kontakten und Telephon in der Brücke: es wurde gefunden  $l = 149 \cdot 10^3$  cm.

Bei den hier vorkommenden sehr schnellen Schwingungen wird die Selbstinduktion  $L$  der geraden Strecken in der Hauptbahn berechnet nach der Formel

$$L = 2s \left( \log \frac{2s}{\zeta} - 1 \right).$$

Mit  $s = 201$  cm und  $\zeta = 0,05$  cm findet man  $L = 3200$  cm. Die Selbstinduktion im Zweige  $mg_2n$  kann man vernachlässigen.

5. Die Kapacitäten der grossen Leydenerflaschen wurden bestimmt durch Vergleichung mit drei Normalkapacitäten von 0,1, 0,2 und 0,3 Mikrofarad, wobei eine von DE SAUTY<sup>4)</sup> angegebene WHEATSTONE'sche Brückenanordnung mit Telephon in der Brücke angewandt wurde. Weil die gesuchten Kapacitäten sehr klein gegen die Normalkapacitäten sind, wurde der Messdraht (10,4 Ohm) einseitig durch ein Ohmmeter verlängert, in welchem 300—1000 Ohm eingeschaltet wurden. Man fand:

mit:	0,1	0,2	0,3	Mf
für $A_1$ :	0,00117	0,00110	0,00116 ..	Mittelwerth 0,00114 Mf
„ $A_2$ :	0,00124	0,00127	0,00125 ..	„ 0,00125 „

Die Unsicherheit in der Lage des Kontaktes für das Lautminimum war nicht grösser als 5—6 mm.

Die Kapacitäten der vier zur Influenzmaschine gehörigen kleinen Flaschen werden hinreichend genau nach den Dimensionen berechnet, wobei die Dielektrizitätskonstante des Glases = 6 angenommen werden kann. Die Dicke der Gläser ist im Mittel = 3,4 mm, die Höhe der

<sup>1)</sup> Treatise on electricity and magnetism, II, 1881, S. 387.

<sup>2)</sup> Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus, II, 1874, S. 6.

<sup>3)</sup> L. c. S. 367.

<sup>4)</sup> Vergl. A. PALAZ, Journ. de Phys. (2) 5. 1886, S. 370.

Belegungen ist = 4,4 cm und der Durchmesser des Bodens = 4,5 cm. Man findet für eine Flasche die Kapazität = 0,00012 Mf, somit für zwei Flaschen, d. h. für  $a_1$  oder  $a_2$ : 0,00024 Mf. Die an dem Maschinenkondensator  $K_1$  angebrachte Kapazität ist folglich  $0,00114 + 0,00024 = 0,00138$  Mf und an  $K_2$ :  $0,00125 + 0,00024 = 0,00149$  Mf. Diese beiden Kapazitäten liefern in Serienschaltung die Hauptkapazität  $C = 0,00072$  Mf. Auch die an  $g_2$  anzubringenden Kapazitäten wurden nach den Dimensionen berechnet und gefunden:  $C_I = 0,000144$ ,  $C_{II} = 0,000187$ ,  $C_{III} = 0,000389$  und  $C_{IV} = 0,000600$  Mf. Schliesslich geben die bekannten Formeln von MAXWELL<sup>1)</sup> für das Kugelmikrometer  $g_2$ , dessen Kugeln einen Halbmesser von 1 cm haben, die grössten und kleinsten vorkommenden Kapazitäten  $C_0 = \frac{1}{2}(q_{aa} - q_{ab}) = 1,16/10^6$  resp. =  $0,88/10^6$  Mf.

6. In den folgenden Rechnungen erscheinen auch verschiedene Leitungswiderstände, die doch weder auf die Frequenz der Schwingungen noch auf die gesuchten Maximalspannungen kaum einwirken. Bei stationärem Strome ist der Widerstand  $K_1 m + K_2 n = 0,04$  Ohm, welcher Werth jedoch bei den hier vorkommenden schnellen Schwingungen 5 bis 6 Mal zu klein ist. Der mittlere Widerstand des Funkens  $g_1$ , falls ein solcher angenommen werden kann, beträgt höchstens 3—4 Ohm. Als Widerstand der Hauptbahn ist daher 4 Ohm angenommen. Der Widerstand des Zweiges  $mg_2n$  kann vernachlässigt werden. Die Potentialdifferenz zwischen  $m$  und  $n$  wird daher als gleich der Potentialdifferenz bei  $g_2$  angenommen. In der Spule 11 ist der Widerstand bei stationärem Strome = 0,29 Ohm; wegen der hohen Frequenz muss man diesen Widerstand wesentlich höher annehmen; wir setzen ihn = 10 Ohm.

7. Wir betrachten hier den Schwingungszustand als quasistationär und finden, wenn kein Funke bei  $g_2$  erscheint, durch die Anwendung der KIRCHHOFF'schen Gesetze die Gleichungen

$$(1) \quad \begin{aligned} \Pi - \Pi' &= WI + L \frac{dI}{dt}, \quad I = i + i' = -C \frac{d\Pi}{dt}, \\ \Pi' &= wi + l \frac{di}{dt}, \quad i' = C' \frac{d\Pi'}{dt}, \quad i = -\left(C \frac{d\Pi}{dt} + C' \frac{d\Pi'}{dt}\right). \end{aligned}$$

Hier sind  $\Pi$ ,  $\Pi'$ ,  $C$ ,  $C'$  die Potentialdifferenzen und die Kapazitäten der Hauptbatterie und des Kondensators bei  $g_2$ ,  $L$ ,  $l$  die Selbstinduktionen und  $W$ ,  $w$  die Widerstände im Batterie-Zweige und im Zweige der

<sup>1)</sup> L. c. I, S. 253.

Spule.  $I, i$  die Stromintensitäten in diesen Zweigen und  $i'$  der Strom im Zweige  $mg_2n$ , dessen Selbstinduktion und Widerstand wir vernachlässigt haben. Durch Elimination der Stromintensitäten bekommt man die Gleichungen

$$(2) \quad \begin{aligned} CL \frac{d^2\Pi}{dt^2} + CW \frac{d\Pi}{dt} + \Pi &= +\Pi', \\ CL \frac{d^2\Pi}{dt^2} + Cw \frac{d\Pi}{dt} &= -\Pi' - C'w \frac{d\Pi'}{dt} - C'l \frac{d^2\Pi'}{dt^2}. \end{aligned}$$

Während der Ladung der Batterie besitzen die Elektroden bei  $g_2$  das Potential von  $K_2$ ; der Anfangswert von  $\Pi'$  ist somit gleich Null, wie auch die Anfangswerte der Stromintensitäten und der Ableitungen  $d\Pi/dt, d\Pi'/dt$ . Weiter sind bei  $t = 0$ :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{C} \frac{dI}{dt} - \left( \frac{d^2\Pi}{dt^2} \right)_0 &= -\frac{\Pi_0}{CL}, \quad \left( \frac{d^3\Pi}{dt^3} \right)_0 = +\frac{W}{CL^2} \Pi_0, \\ -\frac{1}{C'} \frac{di'}{dt} - \left( \frac{d^2\Pi'}{dt^2} \right)_0 &= -\frac{\Pi_0}{C'L}, \quad \left( \frac{d^3\Pi'}{dt^3} \right)_0 = -\frac{W}{C'L^2} \Pi_0, \end{aligned}$$

wo  $\Pi_0$  das Funkenpotential bei  $g_1$  ist.

8. Durch Elimination von  $\Pi$  geht für  $\Pi'$  folgende Differentialgleichung hervor:

$$(3) \quad \begin{aligned} \frac{d^4\Pi'}{dt^4} + \left( \frac{W}{L} + \frac{w}{l} \right) \frac{d^3\Pi'}{dt^3} + \left[ \frac{Ww}{Ll} + \frac{1}{L} \left( \frac{1}{C} + \frac{1}{C'} \right) + \frac{1}{lC'} \right] \frac{d^2\Pi'}{dt^2} + \\ + \frac{1}{Ll} \left[ w \left( \frac{1}{C} + \frac{1}{C'} \right) + \frac{W}{C'} \right] \frac{d\Pi'}{dt} + \frac{\Pi'}{LlCC'} = 0. \end{aligned}$$

Bei den vorhandenen Werthen der Bahnkonstanten entspricht dieser Gleichung ein Ausdruck für  $\Pi'$ , der aus zwei gedämpften Sinusschwingungen zusammengesetzt ist, also:

$$(4) \quad \Pi' = (G_1 \sin \beta_1 t_1 + H_1 \cos \beta_1 t) e^{a_1 t} - (G_2 \sin \beta_2 t + H_2 \cos \beta_2 t) e^{a_2 t}.$$

Die Amplituden  $G_1, H_1, G_2, H_2$  findet man aus dem Initialzustande durch die Gleichungen

$$(5) \quad \frac{\beta_1 G_1 + \beta_2 G_2}{a_1 - a_2} + \frac{2a_1\beta_1 G_1 + 2a_2\beta_2 G_2}{\beta_1^2 - a_1^2 - (\beta_2^2 - a_2^2)} = + \frac{1}{\beta_1^2 - a_1^2 - (\beta_2^2 - a_2^2)} \frac{H_0}{C'L}$$

$$\frac{\beta_1 G_1 + \beta_2 G_2}{a_1 - a_2} - \frac{(\beta_1^2 - 3a_1^2)\beta_1 G_1 + (\beta_2^2 - 3a_2^2)\beta_2 G_2}{(3\beta_1^2 - a_1^2)a_1 - (3\beta_2^2 - a_2^2)a_2} =$$

$$-\frac{1}{(3\beta_1^2 - a_1^2)a_1 - (3\beta_2^2 - a_2^2)a_2} \frac{WII_0}{C'L^2},$$

$$(a_1 - a_2)H_1 = -(\beta_1 G_1 + \beta_2 G_2), \quad H_1 + H_2 = 0.$$

Bei den angenommenen Werthen der Bahnkonstanten ist das Glied  $Ww/Ll$  zu vernachlässigen und wir schreiben die Gleichung vierten Grades, die zur Bestimmung von  $a_1$ ,  $\beta_1$ ,  $a_2$ ,  $\beta_2$  dient, in dieser Weise:

$$+ \left( \frac{W}{L} + \frac{w}{l} \right) r^3 + \frac{LC + l(C + C')}{LlCC'} \left[ r^2 + \frac{WC + w(C + C')}{LC + l(C + C')} r + \frac{1}{LC + l(C + C')} \right] = 0.$$

Der Ausdruck im Klammer ist inzwischen sehr genau numerisch ein Faktor des linken Gliedes dieser Gleichung; der zweite Faktor kann geschrieben werden:

$$r^2 + \left[ \frac{W}{L} + \frac{w}{l} - \frac{WC + w(C + C')}{LC + l(C + C')} \right] r + \frac{LC + l(C + C')}{LlCC'}$$

Die Gleichung in  $r$  hat somit zwei Paare komplexe Wurzeln von der Form  $a \pm \beta \sqrt{-1}$  und es ist, da die Widerstände auf die  $\beta$  nicht merklich einwirken:

$$(6) \quad a_1 = -\frac{1}{2} \left[ \frac{W}{L} + \frac{w}{l} - \frac{WC + w(C + C')}{LC + l(C + C')} \right], \quad \beta_1 = \sqrt{\frac{LC + l(C + C')}{LlCC'}},$$

$$a_2 = -\frac{1}{2} \frac{WC + w(C + C')}{LC + l(C + C')} = -\frac{1}{2} \left[ \frac{W}{L} + \frac{w}{l} + 2a_1 \right], \quad \beta_2 = \sqrt{\frac{1}{LC + l(C + C')}}.$$

Da  $L$  sehr klein gegen  $l$  ist, können wir die  $\beta$  einfach so schreiben:

$$(6a) \quad \beta_1 = \sqrt{\frac{C + C'}{LCC'}}, \quad \beta_2 = \sqrt{\frac{1}{l(C + C')}}.$$

Die Oscillationszeiten  $T$  und Frequenzen  $n$  werden nach den Ausdrücken  $T = 2\pi/\beta$ ,  $n = \beta/2\pi$  berechnet.

Die beiden Schwingungen kommen nur dann zu voller Entwicklung, wenn kein Funke bei  $g_2$  entsteht. Nachdem aber dieser Funke erschienen ist, schreitet die Entladung durch beide Zweige fort nach einer Differentialgleichung dritter Ordnung mit einem bald verklingenden aperiodischen Strom und einer gedämpften Sinusschwingung.

9. Nach den zuletzt gegebenen Formeln sind folgende extreme Werthe berechnet:

für  $C' = 0,88/10^6$  Mf :

$$\begin{cases} a_1 = -0,61 \cdot 10^6, \quad \beta_1 = 596 \cdot 10^6/\text{sek}, \quad T_1 = 1,05/10^8 \text{ sek}, \quad n_1 = 95 \cdot 10^6/\text{sek} \\ a_2 = -0,046 \Rightarrow \quad \beta_2 = \quad 3,06 \Rightarrow \quad T_2 = 2,05/10^6 \Rightarrow \quad n_2 = 0,49 \Rightarrow \end{cases}$$

für  $C' = 600/10^6$  Mf :

$$\begin{cases} a_1 = -0,62 \cdot 10^6, \quad \beta_1 = 30,9 \cdot 10^6/\text{sek}, \quad T_1 = 20,3/10^8 \text{ sek}, \quad n_1 = 4,92 \cdot 10^6/\text{sek} \\ a_2 = -0,041 \Rightarrow \quad \beta_2 = \quad 2,25 \Rightarrow \quad T_2 = \quad 2,79/10^6 \Rightarrow \quad n_2 = 0,36 \Rightarrow \end{cases}$$

Wegen des grossen Werthes von  $\beta_1$  können wir die Gleichungen (5) einerseits so vereinfachen:

$$(5\text{ a}) \quad \frac{\beta_1}{a_1 - a_2} G_1 + \frac{\beta_2}{a_1 - a_2} G_2 = + \frac{\Pi_0}{\beta_1^2 C' L},$$

$$\left( \frac{\beta_1}{a_1 - a_2} - \frac{\beta_1}{3a_1} \right) G_1 + \frac{\beta_2}{a_1 - a_2} G_2 = - \frac{W\Pi_0}{3a_1\beta_1^2 C' L^2},$$

welche in allen Fällen für  $G_1$  und  $G_2$  Werthe von nur einigen Zehnern Volt liefern. Andererseits haben wir aus demselben Grunde:

$$(5\text{ b}) \quad H_1 - \frac{2a_1}{\beta_1} G_1 = - \frac{\Pi_0}{\beta_1^2 C' L},$$

$$H_1 + \frac{\beta_1}{3a_1} G_1 = + \frac{W\Pi_0}{3a_1\beta_1^2 C' L^2}.$$

Durch die Elimination von  $G_1$  findet man:

$$H_1 = - \frac{1}{6a_1^2 + \beta_1^2} \left( \frac{1}{C'L} - \frac{2a_1 W}{\beta_1^2 C'L^2} \right) \Pi_0$$

oder durch eine weitere zulässige Vereinfachung definitiv

$$(7) \quad H_1 = -\frac{\Pi_0}{\beta^2 C' L},$$

welcher Werth auch direkt aus der ersten Gleichung (5 b) bei Vernachlässigung des Gliedes mit  $G_1$  hervorgeht. Führt man den Werth von  $\beta_1$  nach (6 a) ein, so bekommt man die einfache Formel

$$(7 \text{ a}) \quad H_1 = -\frac{C}{C + C'} \Pi_0.$$

Da  $\Pi_0$  8000—26000 Volt beträgt, erhält somit  $H_1$  immer einen Werth von vielen Tausenden Volt.

Dass eine Entladung bei  $g_2$ , wenigstens ohne zugeschaltete Kapacität, noch im Anfange der zweiten Halboszillation der langsameren Schwingung entstehen kann, wie in Art. 1 angedeutet wurde, geht von den oben mitgetheilten Werthen der Grössen  $\alpha, \beta$  hervor. Die Maximalamplitude bei dieser Zeit ist nämlich in der That

$$\Pi' = H_1 e^{\frac{1}{2} \alpha_1 T_2} - H_2 e^{\frac{1}{2} \alpha_2 T_2},$$

wenn die schnellere Schwingung eben beginnt, oder, da  $e^{\frac{1}{2} \alpha_2 T_2}$  auch jetzt sehr nahe = 1 und  $H_2$  immer =  $-H_1$  sind:

$$\Pi' = H_1 \left( 1 - e^{\frac{1}{2} \alpha_1 T_2} \right) = -\Pi_0 \left( 1 - e^{\frac{1}{2} \alpha_1 T_2} \right).$$

Nehmen wir  $T_2 = 2 \cdot 10^6$  sek,  $\alpha_1 = -0,65 \cdot 10^6$ , so wird  $e^{\frac{1}{2} \alpha_1 T_2} = 1,192 = 0,52$  und  $\Pi' = -1,52 \Pi_0$ , immer noch eine bedeutende Spannung. Die Entladung geschieht jedoch im entgegengesetzten Sinne, was auch bei den Versuchen im Jahre 1870<sup>1)</sup> völlig konstatiert wurde, jedoch nur in der Nähe der Grenzschlagweite bei  $g_2$ . Für kleinere Funkenstrecken wurde immer eine Entladung in nur einer Richtung erhalten, wodurch angedeutet wird, dass der Funke dann beim ersten Maximum entstehen kann. Es ist aber immer nicht ausgeschlossen, dass der Funke erst bei einem späteren Maximum überspringt. Würde aber die Entladung schon beim statischen Funkenpotential anfangen, so käme der Funke zu Stande schon vor dem ersten Maximum der schnelleren Schwingung, wenn die Summe  $H_1 \cos \beta_1 t + H_2$  gerade gleich dem statischen Potentiale wäre.

<sup>1)</sup> A. F. SUNDELL, l. c.

10. Wegen der gegenseitigen Grössen der Amplituden  $G$  und  $H$  erscheint aus der Gleichung (4), dass  $\Pi'$  ein erstes Maximum in der Nähe der Zeit  $\frac{1}{2} T_1 = \pi/\beta_1$ , d. h. nach einer halben Oscillation der schnelleren Schwingung erhält. Nach einer so kurzen Zeit differieren die Faktoren  $e^{at}$  nicht merklich von der Einheit: der Winkel  $\beta_2 t$  erreicht zwar bei der grössten Kapacität an  $g_2$  etwa  $12^\circ$ , sein Cosinus aber weicht nur mit 0,02 von der Einheit ab. Man kann daher, weil  $H_2 = -H_1$ , als Maximalwerth für  $\Pi'$  in allen Fällen annehmen:

$$(8) \quad \Pi'_0 = -2H_1 = \frac{2C}{C+C'}\Pi_0,$$

wo  $\Pi_0$  das Funkenpotential bei  $g_1$  ist.

Für den Fall, dass kein Kondensator bei  $g_2$  angebracht ist, bekommt man einfach bei  $g_2$  das Funkenpotential  $\Pi'_0 = 2\Pi_0$ . Die so berechneten Anfangs-Potentialdifferenzen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die nöthigen Potentialdifferenzen  $\Pi_0$  wurden aus HEYDWEILLER's Tafeln<sup>1)</sup> interpoliert für die Schlagweiten in der ersten Kolumne  $C_0$  der Tab. 1. Die Kolumne  $\Pi'_s$  enthält die statischen Funkenpotentiale, d. h. die für Entladung bei  $g_2$  erforderlichen Funkenpotentiale, falls die Kugeln langsam vom Potential Null geladet werden. Die Verhältnisse  $\Pi'_0/\Pi'_s$  sind in der letzten Kolumne angeführt.

Tabelle 2. Funkenpotentiale  $\Pi'_0$  bei  $C' = 1,2 - 0,9/10^6$  Mf,  
 $T_1 = 1/10^8$  sek,  $n_1 = 90 \cdot 10^6$ /sek.

$g_2$	$\Pi'_0$	$\Pi'_s$	$\Pi'_0/\Pi'_s$
1,7 mm	$17,5 \cdot 10^3$ Volt	$7,1 \cdot 10^3$ Volt	2,5
2,7	24,0	10,4	2,3
3,7	29,6	13,6	2,2
4,7	36,7	16,6	2,2
5,7	42,5	19,5	2,2
6,7	51,5	22,4	2,3
7,7	58,5	25,2	2,3

<sup>1)</sup> Wied. Ann. XLVIII, 1893, S. 213. CHRYSTAL's Formel (Proc. R. S. Edin. XI, S. 487, 1882) liefert kleinere Potentiale, aber doch dasselbe Verhältniss  $\Pi'_0/\Pi'_s$ .

Die faktischen Funkenpotentiale sind somit mehr als zwei Mal so gross wie die statischen.

11. Hr. J. ALGERMISSEN<sup>1)</sup> untersuchte im Jahre 1905 durch eine identische Anordnung die Funkenpotentiale bei einem Seitenfunken  $g_2$  ohne zugeschaltete Kapacität und fand mit Kugelektroden von 1 cm Halbmesser Werthe, die sehr wenig höher als die statischen Potentiale sind. Die Berechnung geschah jedoch nach ganz anderen Voraussetzungen. Eine Doppelschwingung wird als möglich angesehen (S. 1019), aber nicht angenommen, d. h. eine Kapacität bei  $g_2$  wird ganz ausgeschlossen: die Frequenzen beziehen sich somit auf unsere Hauptschwingung oder sind identisch mit dem Ausdrucke  $\beta_2/2\pi$ . Bei der Frequenz  $10^6/\text{sek}$  benutzte Hr. ALGERMISSEN zwei Leydenerflaschen in Serienschaltung, jede von der Kapacität 2000 cm, und war somit  $C = 1000 \text{ cm} = 111/10^{20} \text{ C. G. S.}$  (oder viel grösser als unsere  $72/10^{20} \text{ C. G. S.}$ ) Die Selbstinduktion  $l$  war somit etwa 23000 cm. Für eine (aus unserer Tab. 1. herausgegriffene) Funkenstrecke  $g_2 = 4,7 \text{ mm}$  wird  $C_1 = 0,098/10^{20}$ ;  $L$  kann man höchstens 0,01  $l$  oder  $L = 230 \text{ cm}$  setzen; für die schnellere Schwingung ist somit  $\beta_1 = 2100 \cdot 10^6$  oder die Frequenz  $= 330 \cdot 10^6/\text{sek}$  gegen  $90 \cdot 10^6/\text{sek}$  bei uns. Nun berechnet Hr. ALGERMISSEN die Maximalspannung bei  $g_2$  nach der Formel  $\Pi'_{\max} = \Pi_0 q/p$ , wo das Verhältniss  $q/p$  durch besondere Versuche bestimmt und für die Frequenz  $10^6/\text{sek}$  im Mittel gleich 0,977 gefunden wird (Note S. 1024). Aus dem Diagramme Fig. 8 entnimmt man für  $g_2 = 4,7 \text{ mm}$  den Werth  $\Pi'_0 = 17,5 \cdot 10^3 \text{ Volt}$  und ist somit das entsprechende Funkenpotential bei  $g_1 = 17,5/0,977 = 17,9 \cdot 10^3 \text{ Volt}$  (nach der Formel (5) S. 1024), sowie  $g_1 = 5,15 \text{ mm}$ , was gut mit unserem Werthe 5,3 stimmt, da die  $\Pi'_0$  hier wohl als zum Funken  $g_1$  gehörig zu betrachten sind. Statisch ist  $\Pi'_s = 16,6 \cdot 10^3 \text{ Volt}$ . Das Verhältniss  $\Pi'_0/\Pi'_s$  wird = 1,05 gegen 2,12 bei uns. Nur bei sehr kleiner Kapacität und mit Elektroden von nur 2,5 mm Halbmesser wurden die berechneten Funkenpotentiale viel grösser als die statischen.

Wenn man den Strömungszustand als quasistationär annimmt (was auch Hr. ALGERMISSEN thut) und dazu die zwar sehr kleine Kapacität bei  $g_2$  beachtet, so kann man nicht umhin zuzugeben, das der Funke bei  $g_2$  durch sehr schnelle Schwingungen hervorgerufen wird. Eine analoge Erscheinung ist die Möglichkeit eines zweiten Funkens in einer unverzweigten Bahn, in die eine Kapacität durch einen kürzeren Funken entladet wird. Die Entladung trifft beim Funkenpotential des

<sup>1)</sup> Drude's Ann. XIX, 1906, S. 1016—1029.

kürzeren Funkens ein: die Erscheinung ist folglich ganz unerklärlich, wenn man nicht zwei gleichzeitige Schwingungen annimmt: eine langsame Hauptschwingung und eine sehr schnelle Nebenschwingung. Bei einer für anderen Zweck ausgeführten Untersuchung<sup>1)</sup> im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors konnte man mit dem Funkenpotential eines 5 mm langen Funkens einen zweiten Funken von bis zu 15 mm Länge erhalten, zwar mit einer Selbstinduktion von 100000 cm in der Bahn; aber auch ohne besondere Selbstinduktion konnte der zweite Funke 1—2 mm länger als der erregende Funke genommen werden. Im Folgenden werden wir zeigen, dass Versuche mit besonderen Kapazitäten bei  $g_2$  gleiche Resultate wie in Tab. 2 ergeben. Diese Versuche können selbstverständlich nicht nach Hr. ALGERMISSEN's Rechenmethode behandelt werden: analog muss man wohl auch bei der kleinsten Seitenkapacität unser Verfahren anwenden.

12. Wenn die Kapacität bei  $g_2$  einen nicht zu vernachlässigenden Werth besitzt, muss man die vollständige Formel (8) für die Berechnung der Anfangspotentiale benutzen. Folgende Tabellen enthalten für die Kapacitäten  $C_I$ ,  $C_{II}$  und  $C_{IV}$  die so berechneten Funkenpotentiale. Zum Vergleich sind auch dieselben Potentiale für die Kugel-kapacitäten  $C'_0$  angeführt. Auch die Frequenzen  $n_1$  für die Nebenschwingung und  $n_2$  für die Hauptschwingung sowie die Verhältnisse  $\Pi_0'/\Pi_s$  sind angegeben. Die Bestimmungen mit der Kapacität  $C_{II}$  wurden wahrscheinlich durch irgend einen Zufall gestört und sind daher nicht in eine Tabelle gebracht.

13. Laut diesen Tabellen verkleinert die Zuschaltung einer Kapacität an  $g_2$  das Funkenpotential dort in merklichem Grade. Eine längere Hauptschlagweite wird wohl nöthig (siehe Tab. 1) und damit ein grösseres Potential  $\Pi_0$ ; das Potential  $\Pi_0'$  wird dessen ungeachtet herabgesetzt durch das Auftreten der zugeschalteten Kapacität  $C'$  im Nenner des Ausdrückes (8). Wird diese Kapacität vergrössert, so steigen überhaupt die Potentiale  $\Pi_0'$ . Bei den längsten Funken variiert  $\Pi_0'$  unregelmässig. Auch das Verhältnis  $\Pi_0'/\Pi_s'$  ist grösser ohne zugeschaltete Kapacität (2,2—2,6 gegen 1,8—2,1, ziemlich unabhängig von der Grösse der Kapacität). Mit der Kapacität  $C_{II}$  wurde das viel kleinere Verhältnis 1,6 erhalten.

14. Das auffallendste Resultat dieser Untersuchung ist die starke Abweichung des berechneten Funkenpotentiales vom statischen Po-

<sup>1)</sup> A. F. SUNDELL, Den elektriska gnistans ledningsmotstånd; Comment. Phys.-Math. Soc. Scient. Fenn. I, 1.

Tabelle 3.  $\Pi_0'$  und  $\Pi_s$  in  $10^3$  Volt,  $g_2$  in Millimetern.

$n_1$	$C_0$			$C_I$		$C_{IV}$	
	$n_2$	83—94 . $10^6$ /sek.		8,1 . $10^6$ /sek.		4,9 . $10^6$ /sek.	
		0,49	»	0,44	»	0,36	»
$g_2$	$\Pi_s'$	$\Pi_0'$	$\Pi_0'/\Pi_s'$	$\Pi_0'$	$\Pi_0'/\Pi_s'$	$\Pi_0'$	$\Pi_0'/\Pi_s'$
1,7	7,1	17,5	2,5	14,1	2,0	15,1	2,1
2,7	10,4	24,0	2,3	19,5	1,9	21,6	2,1
3,7	13,6	29,6	2,2	24,2	1,8	28,4	2,1
4,7	16,6	36,7	2,2	29,7	1,8	33,8	2,0
5,7	19,5	42,5	2,2	35,5	1,8	38,9	2,0
6,7	22,4	51,5	2,3	43,9	2,0	43,8	2,0
7,7	25,2	58,5	2,3	54,1	2,1	50,7	2,0

Tabelle 4.

$n_1$	$C_0$			$C_{III}$	
	$n_2$	83—94 . $10^6$ /sek.		5,6 . $10^6$ /sek.	
		0,49	»	0,39	»
$g_2$	$\Pi_s'$	$\Pi_0'$	$\Pi_0'/\Pi_s'$	$\Pi_0'$	$\Pi_0'/\Pi_s'$
1,7	7,1	18,2	2,6	14,3	2,0
2,7	10,4	24,6	2,4	20,0	1,9
3,7	13,6	30,2	2,2	25,0	1,8
4,7	16,6	36,1	2,2	31,0	1,9
5,7	19,5	43,0	2,2	38,1	2,0
6,7	22,4	52,1	2,3	44,6	2,0
7,7	25,2	59,5	2,4	50,2	2,0

tentiale bei der Ladung der Elektroden durch schnelle elektrische Schwingungen, wobei überhaupt der doppelte Werth des statischen Potentials erhalten würde. Die Formeln und Tabellen für statische Funkenpotentiale verlieren daher bei schnellen elektrischen Schwingungen ihre Gültigkeit. Jedoch sind die in Art. 1 und Art. 9 erwähnte Reservationen zu beachten.

Es ist zu wünschen, dass diese Untersuchungen mit grösseren Kapazitäten und längeren Funken sowie mit eingeschalteten Widerständen und Selbstinduktionen fortgesetzt werden könnten.

Die Versuche sind im Jahre 1918 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

---

---

# Untersuchungen über die Schwingungen von Flüssigkeiten in U-förmigen Röhren

von

LAURI LÉHTO.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 57.)

(Leitung: Prof. Dr. Hj. Tallqvist).

(Am 22. Nov. von Hj. TALLQVIST und A. F. SUNDELL mitgeteilt).

1. Den Gegenstand der Untersuchungen bildeten die Schwingungen von Säulen aus Wasser und Ethylalkohol in U-förmigen Glasröhren von verschiedenen Grössen und bei verschiedenen Temperaturen. Es wurde sowohl die Dämpfung wie die Schwingungszeit beobachtet. Betrachten wir zuerst die Theorien solcher Schwingungen.

2. *Ungedämpfte Schwingungen.* Es werde zuerst vorausgesetzt, dass die Bewegung der Flüssigkeit im Rohr (Fig. 1) widerstandsfrei geschieht und zwar innerhalb Grenzen, wo beide Röhrenteile zylindrisch sind; mit Querschnitten  $F_1$  und  $F_2$  bez. Es sei die Entfernung der Flüssigkeitsfläche von der Ruhelage  $u_1$  in dem linken,  $u_2$  in dem rechten Rohrteil, wobei  $u_1$  positiv nach oben,  $u_2$  nach unten gerechnet werde, ferner

$$u = u_1 + u_2$$

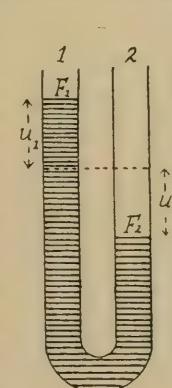


Fig. 1.

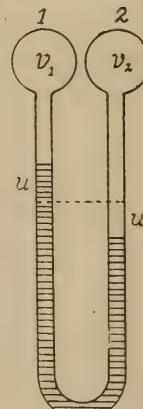


Fig. 2.

der Abstand zwischen der rechten und der linken Oberfläche. Dann ist

$$F_1 u_1 = F_2 u_2$$

und ergibt sich

$$(1) \quad F_1 u_1 = \frac{F_1 F_2}{F_1 + F_2} u.$$

In einem beliebigen Querschnitte  $F_s$  im linken Rohrzweige im Abstande  $u_s$  von der Gleichgewichtslage gilt für die Geschwindigkeit der Bewegung die Gleichung

$$F_s \frac{du_s}{dt} = F_1 \frac{du_1}{dt},$$

und berechnet man mit Hilfe von (1)

$$(2) \quad \frac{du_s}{dt} = \frac{F_1 F_2}{F_s (F_1 + F_2)} \frac{du_1}{dt}$$

Bezeichnet  $\varrho$  das spez. Gewicht der Flüssigkeit, so besitzt eine kleine Schicht von der Höhe  $ds$  die kinetische Energie

$$\frac{\varrho}{2g} F_s ds \cdot \left( \frac{du_s}{dt} \right)^2 = \frac{\varrho}{2g} \frac{F_1^2 F_2^2}{(F_1 + F_2)^2} F_s \left( \frac{du_1}{dt} \right)^2 ds$$

und wird die Zunahme der kinetischen Energie der ganzen Flüssigkeitsmasse in der Zeit  $dt$  somit

$$(3) \quad \frac{\varrho}{g} \frac{F_1^2 F_2^2}{(F_1 + F_2)^2} \frac{d^2 u}{dt^2} du \int_1^2 \frac{ds}{F_s},$$

wo die Integration auf den ganzen von der Flüssigkeit erfüllten Raum zu erstrecken ist. Die entsprechende Arbeit der Schwere ist

$$(4) \quad -\varrho (F_1 du_1) u = -\varrho \frac{F_1 F_2}{F_1 + F_2} u du.$$

Setzt man noch zur Abkürzung

$$(5) \quad \int_1^2 \frac{ds}{F_s} = \frac{l}{F},$$

so erhält man aus (3) und (4) nach etwas Transformation die Bewegungsgleichung der Flüssigkeitssäule

$$(6) \quad \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{F}{l} \frac{F_1 + F_2}{F_1 F_2} g u = 0.$$

Die dargestellte Theorie ist genau richtig, wenn  $F_1 = F_2$ , in welchem Falle noch  $F_1 = F_2 = F$  und  $l$  die Länge der ganzen Flüssigkeitssäule bezeichnet, angenähert richtig, wenn  $F_1 \neq F_2$ , in welchem Falle man  $l/F$  angenähert als konstant betrachten kann, wenn die Schwingungen nicht zu gross sind. Gemäss (6) führt die Flüssigkeitssäule einfache harmonische Schwingungen aus mit der Schwingungszeit

$$(7) \quad T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g} \frac{F_1 F_2}{F(F_1 + F_2)}},$$

entsprechend einem mathematischen Pendel von der Länge

$$(8) \quad \frac{F_1 F_2}{F(F_1 + F_2)} l,$$

und unabhängig von der Beschaffenheit der Flüssigkeit.

Für ein gleichmässig weites Rohr ergibt sich mit  $F_1 = F_2$  die Pendellänge  $\frac{1}{2} l$ , unabhängig von dem Durchmesser des Rohres. Das letzte Resultat ist schon auf einem mehr geometrischen Wege von NEWTON abgeleitet (*Philosophiae naturalis Principia mathematica*, erste Auflage, London 1687, p. 360) und zwar macht NEWTON dabei in genauer Weise den Vergleich mit einem Zykloidenpendel.

3. *Schwingungen mit Reibung.* Es gäbe jetzt eine Reibungskraft, welche mit POISEUILLE proportional der Geschwindigkeit gesetzt werde. Hat man dann ein geschlossenes U-förmiges Rohr, wie Fig. 2 es zeigt, mit überall gleichem Querschnitt  $F = \pi r^2$  und dem Rauminhalte  $v_1$  und  $v_2$  bez. oberhalb der Gleichgewichtsfläche in beiden Schenkeln, sowie dem gemeinsamen Drucke  $p_0$  in beiden, so sind die Volumina in einer abgelenkten Lage bez.  $v_1 - Fu$  und  $v_2 + Fu$ , die Drucke bez.  $p_1$  und  $p_2$ , somit die vom Drucke herrührende Bewegungskraft  $(p_1 - p_2) F$ . Die Schwere liefert die Kraft  $2 u F Q$  und die Reibungskraft sei

$$f \frac{du}{dt}.$$

Alsdann ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$(9) \quad \frac{Fl\varrho}{g} \frac{d^2u}{dt^2} = -f \frac{du}{dt} - (p_1 - p_2)F - 2uF\varrho.$$

Verläuft der Vorgang adiabatisch und bezeichnet  $k = c_p/c_n$  das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des eingeschlossenen Gases, so ergibt sich

$$\begin{aligned} p_1 &= p_0 \left( \frac{v_1}{v_1 - Fu} \right)^k = p_0 \left( 1 - \frac{Fu}{v_1} \right)^{-k}, \\ p_2 &= p_0 \left( \frac{v_2}{v_2 + Fu} \right)^k = p_0 \left( 1 + \frac{Fu}{v_2} \right)^{-k}, \end{aligned}$$

und mit Berücksichtigung nur des ersten Gliedes in den Entwickelungen

$$p_1 - p_2 = p_0 F k \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) u.$$

Die Bewegungsgleichung (9) geht hiermit über in

$$(10) \quad \frac{d^2u}{dt^2} + \frac{fg}{Fl\varrho} \frac{du}{dt} + \frac{g}{l\varrho} \left[ p_0 k F \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) + 2\varrho \right] u = 0,$$

d. h. mit den Abkürzungen

$$(11) \quad \begin{cases} 2\alpha = \frac{fg}{Fl\varrho}, \\ \beta^2 = \frac{g}{l\varrho} \left[ p_0 k F \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) + 2\varrho \right], \end{cases}$$

in

$$(12) \quad \frac{d^2u}{dt^2} + 2\alpha \frac{du}{dt} + \beta^2 u = 0.$$

Unter der Voraussetzung  $\alpha < \beta$  stellt sie *regelmässig gedämpfte Schwingungen* dar, mit der Schwingungszeit

$$(13) \quad T_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{\beta^2 - \alpha^2}} = \sqrt{\frac{g}{l\varrho} \left[ p_0 k F \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) + 2\varrho \right] - \frac{f^2 g^2}{4 F^2 l^2 \varrho^2}}$$

und dem Dämpfungsverhältnis

$$(14) \quad \frac{u_p}{u_p + 2} = e^{-\alpha T_1},$$

oder also dem logarithmischen Dekrementen

$$(15) \quad \lambda = \log \frac{u_p}{u_p + 2} = -\alpha T_1.$$

Die Formeln für ein offenes Rohr, wie es bei den Versuchen verwendet wurde, ergeben sich hieraus mit  $v_1 = v_2 = \infty$ , d. h.

$$(16) \quad T_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{2g}{l} - \frac{f^2 g^2}{4F^2 l^2 \varrho^2}}}$$

und

$$(17) \quad \lambda = \log \frac{u_p}{u_p + 2} = -\alpha T_2.$$

4. Der Reibungskoeffizient und der Koeffizient  $k$ . Aus der Gleichung (13) berechnet man

$$(18) \quad k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{1}{p_0 F \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right)} \left[ \frac{f^2 g}{4F^2 l \varrho} - \frac{4\pi^2 l \varrho}{g T_1^2} - 2 \varrho \right].$$

Aus der ersten Gl. (11) und (15) ergibt sich

$$(19) \quad f = \frac{2Fl\varrho\lambda}{T_1 g}$$

und diese Gl. gilt auch wie ersichtlich für ein offenes Rohr. Man erhält damit aus (18)

$$(20) \quad k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{l \varrho}{p_0 F \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right)} \left[ \frac{\lambda^2 + 4\pi^2}{g T_1^2} - \frac{2}{l} \right].$$

Das Gesagte bezieht sich auf die ASSMANN-MÜLLER'sche Methode<sup>1)</sup> der Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen. Braucht man nicht die Reibung der Flüssigkeit in Betracht zu nehmen, so erhält man einfacher

$$T_1 = \sqrt{\frac{g}{l \varrho_1}} p_0 k \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) F + 2 \varrho \quad ,$$

$$T_2 = 2\pi \sqrt{\frac{l}{2g}} \quad .$$

und

$$(21) \quad k = \frac{2 \varrho v_1 v_2}{p_0 F (v_1 + v_2)} \left[ \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^2 - 1 \right] .$$

Die Schwingungen einer Flüssigkeitssäule in einem U-förmigen Rohr wurden zuerst von MENNERET<sup>2)</sup> zur Bestimmung des inneren Reibungskoeffizienten von Flüssigkeiten benutzt. Beim offenen Rohr hat man nach (19) und (16) mit Weglassen des Index bei  $T_2$

$$(19) \quad f = \frac{2 F l \varrho \lambda}{g T},$$

$$(22) \quad f = \frac{2 F l \varrho}{g} \sqrt{\frac{2g}{l} - \frac{4\pi^2}{T^2}},$$

woraus sich noch ergibt:

$$(23) \quad T = \sqrt{\frac{l(\lambda^2 + 4\pi^2)}{2g}}$$

und ferner

$$(24) \quad f = \frac{2 F l \varrho \lambda}{\sqrt{\frac{1}{2} g l (\lambda^2 + 4\pi^2)}}.$$

Der Koeffizient  $f$  kann also entweder aus der Dämpfung gemäss (24) oder aus der Schwingungszeit gemäss (22) bestimmt werden.

<sup>1)</sup> CHWOLSON, Lehrbuch der Physik, III, p. 251.

<sup>2)</sup> Journal de Physique, T. (5) 1, 1911, p. 753, 797.

Um die eigentliche Bedeutung des Koeffizienten  $f$  zu finden, nehmen wir das verbesserte POISEUILLE'sche Gesetz in der Form

$$Q = \frac{\pi(p_0 - p_1)}{2l} \left( \frac{r^4}{4\eta} + \frac{r^3}{E} \right),$$

wo  $l$  die Länge des Durchflussrohrs,  $r$  dessen Halbmesser,  $p_0$  und  $p_1$  die Drucke an den Enden des Rohres,  $\eta$  der Koeffizient der inneren Reibung,  $E$  der Koeffizient der äusseren Reibung und  $Q$  die Ausflussmenge in der Zeiteinheit sind. Ist die Geschwindigkeit  $U$ , so hat man

$$Q = \pi r^2 U$$

und erhält hiermit

$$\frac{\pi r^2 (p_0 - p_1)}{U} = \frac{8\pi\eta Elr}{4\eta + Er}.$$

Die linke Seite dieser Gleichung stellt die zur Reibungskraft entgegengesetzte Kraft geteilt durch die Geschwindigkeit der Endfläche dar und hat beim U-Rohr zum Gegenstück die Grösse

$$f \frac{du}{dt} = f.$$

Also ergibt sich

$$(26) \quad f = \frac{8\pi\eta Elr}{4\eta + Er} = \frac{8\pi\eta l}{1 + \frac{4\eta}{Er}}.$$

Es ist  $\eta$  klein,  $E$  dagegen gross. Setzt man deshalb  $4\eta/Er = 0$ , so erhält man einfach

$$(26) \quad f = 8\pi\eta l.$$

Aus den Gleichungen (24) und (22) folgt gemäss (26)

$$(27) \quad \eta = \frac{r^2 \varrho \lambda}{2 \sqrt{2gl(4\pi^2 + \lambda^2)}},$$

$$(28) \quad \eta = \frac{r^2 \varrho}{4g} \sqrt{\frac{2g}{l} - \frac{\pi^2}{T^2}}.$$

Setzt man in (28)  $T = \infty$ , so erhält man als Länge derjenigen Flüssigkeitssäule, welche dem aperiodischen Grenzfall ( $\alpha = \beta$  in § 3) entspricht

$$l_a = \frac{\varrho^2 r^4}{8 g \eta^2}.$$

Beobachtet man sowohl Schwingungszeit wie Dekrement, so erhält man  $\eta$  aus der aus (19) und (26) hervorgehenden Formel

$$(29) \quad \eta = \frac{r^2 \varrho \lambda}{4 g T},$$

welche zeigt, dass das logarithmische Dekrement direkt proportional der Schwingungszeit und umgekehrt proportional dem Quadrate des Rohrhalbmessers ist.

5. *Schwingungen bei Reibung und Turbulenz.* Wenn Wirbelbewegungen in der Flüssigkeit entstehen, kann man die Bewegung, wie es in der Hydraulik geschieht, so behandeln, als ob eine vergrösserte Reibungskraft wirken würde und zwar von der Form

$$(30) \quad -f_1 \frac{du}{dt} - f_2 \left( \frac{du}{dt} \right)^2$$

oder noch einfacher von der Form

$$(31) \quad -f \left( \frac{du}{dt} \right)^2.$$

Die erstere Annahme führt zu Resultaten, die gut mit den Beobachtungen übereinstimmen<sup>1)</sup>.

Wir nehmen an, dass das Rohr offen ist und einen unveränderlichen Querschnitt  $F = \pi r^2$  hat. Die Differentialgleichung der Bewegung ist dann (vergl. 9):

$$(32) \quad \frac{\pi r^2 l \varrho}{g} \frac{d^2 u}{dt^2} + f_1 \frac{du}{dt} + f_2 \left( \frac{du}{dt} \right)^2 + 2 \pi r^2 \varrho u = 0,$$

<sup>1)</sup> Die erste Form wurde bei stationären Strömungsbewegungen früher viel besonders in Frankreich benutzt und wird jetzt noch von LORENZ angewandt; meistens macht man jedoch jetzt von der einfacheren zweiten Form Gebrauch.

wo der Term  $f_1 \frac{du}{dt}$  von der Reibung, der Term  $f_2 (\frac{du}{dt})^2$  von der Turbulenz herrührt. Setzt man zur Abkürzung

$$(33) \quad \frac{g f_1}{\pi r^2 \varrho l} = k_1; \quad \frac{g f_2}{\pi r^2 \varrho l} = k_2; \quad \frac{2g}{l} = k_3,$$

so ist

$$(34) \quad \frac{d^2u}{dt^2} + k_1 \frac{du}{dt} + k_2 \left( \frac{du}{dt} \right)^2 + k_3 u = 0.$$

Weil diese Gleichung nicht in geschlossener Form integrierbar ist, behandeln wir sie hier nach einem besonderen, für unseren Zweck abgepassten Verfahren. Wir betrachten zuerst den Teil der ersten Schwingung, in welchem  $u$  sich von dem Anfangsextrremwerte  $u_0$  zu 0 ändert, und setzen analog der harmonischen Schwingung

$$(35) \quad u = u_0 \cos(\omega t),$$

wo ein mittlerer Wert für  $\omega$  bestimmt werden soll. Nehmen wir für einen ganz kleinen Zuwachs  $d(\omega t)$

$$u = u_0 \cos(\omega t); \quad \frac{du}{dt} = -u_0 \omega \sin(\omega t); \quad \frac{d^2u}{dt^2} = -u_0 \omega^2 \cos(\omega t),$$

setzen die Werte in die mit  $d(\omega t)$  multiplizierte Gleichung (34) ein und integrieren danach von 0 bis  $\frac{1}{2}\pi$  in Bezug auf  $\omega t$ , so erhalten wir

$$-\omega^2 - k_1 \omega + k_2 u_0 \omega^2 \frac{\pi}{4} + k_3 = 0.$$

Mit  $0 < \omega t < \frac{1}{2}\pi$  ist hier  $\omega > 0$ . Um aber eine positive Geschwindigkeit für  $\omega t = \frac{1}{2}\pi$  zu bekommen, nehmen wir  $u_0$  negativ. Alsdann ergibt sich für den gesuchten Mittelwert von  $\omega$

$$(36) \quad \omega = \frac{2 \sqrt{k_1^2 + (4 + \pi k_2 |u_0|) k_3} - 2 k_1}{4 + \pi k_2 |u_0|}.$$

Für die erste Viertelschwingung gilt dann angenähert die Gleichung

$$(37) \quad u = u_0 \cos \left( \frac{2 \sqrt{k_1^2 + (4 + \pi k_2 |u_0|) k_3} - 2 k_1 t}{4 + \pi k_2 |u_0|} \right).$$

Für die zweite Viertelschwingung von  $u=0$  zu dem extremen Werte  $u=u_1$  nehmen wir ebenso

$$u = u_1 \sin(\bar{\omega}t),$$

bezeichnen die Geschwindigkeit in der Gleichgewichtslage mit  $v$  und berechnen durch Einsetzen der folgenden Werte, wobei  $\bar{\omega}u_1=v$ ,

$$u = u_1 \sin(\bar{\omega}t); \quad \frac{du}{dt} = v \cos(\bar{\omega}t); \quad \frac{d^2u}{dt^2} = -\frac{v^2}{u_1} \sin(\bar{\omega}t)$$

in die Gleichung (34) und Integration wie oben

$$-\frac{v^2}{u_1} + k_1 v - k_2 v^2 \frac{\pi}{4} + k_3 u_1 = 0$$

und, weil  $u_2$  positiv sein soll, hieraus, indem wir noch dazu die Anfangsgeschwindigkeit  $v$  gleich der Endgeschwindigkeit  $-\omega u_0 = w|u_0|$  der ersten Viertelschwingung einsetzen,

$$u_1 = \frac{\omega|u_0|}{8k_3} \left\{ \sqrt{(4k_1 + \pi k_2 \omega |u_0|)^2 + 64k_3} - (4k_1 + \pi k_2 \omega |u_0|) \right\}.$$

Schliesslich erhalten wir als Dämpfungsverhältnis in der ersten Halbschwingung

$$(38) \quad \left| \frac{u_0}{u_1} \right| = \frac{\pi k_2 |u_0|}{8} + \frac{4k_1 + \sqrt{(4k_1 + \pi k_2 \omega |u_0|)^2 + 64k_3}}{8\omega},$$

worin  $\omega$  den Wert (36) hat.

Die Veränderlichkeit des Verhältnisses  $|u_0/u_1|$  geht aus folgender mit den Werten  $k_1=1$ ,  $\pi k_2=0,1$ ,  $k_3=20$  berechneten Tabelle hervor. Man sieht, dass  $|u_0/u_1|$  angenähert linear von  $|u_0|$  abhängt und zwar berechnet man hier

$$\left| \frac{u_0}{u_1} \right| = 1,250 + 0,0277 |u_0|.$$

Tabelle 1.

$ u_0 $	$\omega$	$ u_0/u_1 $
0	4,00	1,250
2	3,91	1,306
4	3,83	1,362
6	3,76	1,415
8	3,69	1,470
12	3,56	1,580
16	3,44	1,691

Bei den Versuchen wurden  $u_0$  und  $u_2$  beobachtet. Wenn  $|u_0/u_1|$  eine lineare Funktion von  $|u_0|$  ist, so ist es auch  $|u_0/u_2|$  und zwar berechnet man aus

$$(39) \quad \begin{aligned} \left| \frac{u_0}{u_1} \right| &= \bar{U} + \bar{\alpha} |u_0|; \quad \left| \frac{u_1}{u_2} \right| = \bar{U} + \bar{\alpha} |u_1|, \\ \left| \frac{u_0}{u_2} \right| &= \bar{U}^2 + (\bar{U} \bar{\alpha} + \bar{\alpha}) |u_0| = U + \alpha |u_0| \end{aligned}$$

und mit den obigen numerischen Werten

$$(39 \text{ a}) \quad \left| \frac{u_0}{u_2} \right| = 1,563 + 0,0623 |u_0|.$$

Wenn der von der inneren Reibung herrührende Koeffizient  $k_1$  abnimmt, nimmt  $U$  in der Gleichung (39) ab; nimmt dagegen der die Turbulenz charakterisierende Koeffizient  $k_2$  ab, so vermindert sich  $\alpha$  in (39). Diese Umstände gingen auch bei den Versuchen hervor.

Man sieht leicht, dass es abgesehen von unendlich kleinen Schwingungen beim Vorhandensein von Turbulenz keinen aperiodischen Fall gibt.

Die Zeit der Schwingung von der Anfangslage  $u_0$  zur Gleichgewichtslage ist  $\pi/2\omega$  und hieraus zur folgenden Extremlage  $\pi/2\bar{\omega}$ . Die Zeit von der ersten zur zweiten Extremlage wird also, wenn man noch die Gleichungen  $v = \bar{\omega} u_1 = \omega |u_0|$  beachtet,

$$(40) \quad T = \frac{\pi}{2\omega} + \frac{\omega}{2\bar{\omega}} = \frac{\pi |u_0| + |u_1|}{2\omega |u_0|}$$

was man auch schreiben kann

$$T = \frac{\pi}{2\omega} \left( 1 + \left| \frac{u_1}{u_0} \right| \right) = \frac{\pi}{2\omega} \left( 1 + \frac{1}{\bar{U} + \bar{a}|u_0|} \right),$$

mit  $|u_0|$  als einzige Veränderliche. Mit den obigen numerischen Werten ergibt sich für  $T$  die Tabelle 2.

*Tabelle 2.*

$ u_0 $	$\omega$	$T$
0	4,00	0,707
2	3,91	0,709
4	3,83	0,711
6	3,76	0,713
8	3,69	0,715
12	3,56	0,720
16	3,44	0,726

Die Schwingungszeit wächst somit nur schwach mit der Amplitude  $|u_0|$ .

6. *Unendlich kleine Schwingungen.* Nimmt man in der Gleichung (39 a)  $|u_0| = 0$ , so ergibt sich  $|u_0/u_2|$  konstant. Unendlich kleine Schwingungen haben somit eine konstante Dämpfung, d. h. der Reibungswiderstand ist proportional der Geschwindigkeit. MENNERET kam bei der experimentellen Untersuchung von kleinen Schwingungen zu dem Ergebnis, dass  $|u_0/u_2|$  fast unveränderlich ist und das POISEUILLE's Reibungskoeffizient  $\eta$  aus der Gleichung

$$(41) \quad \eta = \frac{\varrho r^2 \log^2 U}{4gT}$$

erhalten wird, worin  $U$  die Dämpfung der sehr kleinen Schwingungen.  $T$  die vollständige Schwingungszeit ist. Angenommen, dass (41) noch für  $u_0 = 0$  gilt, so ergibt sich als Bewegungsgleichung unendlich kleiner Schwingungen

$$(42) \quad \frac{d^2u}{dt^2} + \frac{4}{r} \sqrt{\frac{g\eta}{\varrho T}} \frac{du}{dt} + \frac{2g}{l} u = 0.$$

Die entsprechende Schwingungszeit ist

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{2g}{l} - \frac{4g\eta}{\varrho r^2 T}}}$$

oder aufgelöst

$$(43) \quad T = \sqrt{\frac{2\pi^2 r^2 \varrho l}{g^2 \eta^2 l^2 + 2\pi^2 g \varrho^2 r^4 l - g \eta l}}$$

Für die Dämpfung ergibt sich

$$(44) \quad U = e^{-\frac{2}{r} \sqrt{\frac{g\eta T}{\varrho}}}$$

Aus (43) und (44) berechnet man

$$(45) \quad \begin{cases} \eta = \frac{\varrho r^2}{2g} \left( \frac{gT}{l} - \frac{2\pi^2}{T} \right), \\ \eta = \frac{\varrho r^2 \log^2 U}{4gT}, \end{cases}$$

von welchen die letztere Gleichung die MENNERET'sche (41) ist.

Aus den Gleichungen (45) folgt noch

$$(46) \quad T = \sqrt{\frac{l(4\pi^2 + \log^2 U)}{2g}}$$

und

$$(47) \quad \eta = \frac{\varrho r^2 \log^2 U}{2\sqrt{2g l(4\pi^2 + \log^2 U)}}.$$

Weil  $U = |u_0/u_2| - a|u_0|$ , kann man die vorstehenden Gleichungen auch bei endlichen beobachteten Schwingungen benutzen.

7. Schwingungen mit dem Geschwindigkeitsquadrat proportionaler Dämpfung. Wenn die Geschwindigkeit der Flüssigkeitssäule genügend

gross ist, kann man in der Gleichung (32) das Glied  $f_1 \frac{du}{dt}$  neben dem Gliede  $f_2 \left( \frac{du}{dt} \right)^2$  vernachlässigen und erhält dann die Bewegungsgleichung

$$(48) \quad \frac{d^2 u}{dt^2} - \frac{m}{2} \left( \frac{du}{dt} \right)^2 + n u = 0,$$

worin die abkürzenden Bezeichnungen

$$(49) \quad m = -2 \frac{f g}{\pi r^2 \varrho l}; \quad n = \frac{2 g}{l}$$

benutzt wurden <sup>1)</sup>.

Setzt man in (48)  $\frac{du}{dt} = p$ , so wird

$$p \frac{dp}{du} - \frac{m}{2} p^2 + n u = 0$$

und die Gleichung lässt sich nach Multiplikation mit  $e^{-mu}$  integrieren, wobei erhalten wird:

$$(50) \quad \frac{du}{dt} = \pm \sqrt{C e^{mu} + \frac{2 n}{m} u + \frac{2 n}{m^2}},$$

Den Extremwerten  $u_n$  ( $n = 0, 1, 2 \dots$ ) entspricht  $du/dt = 0$  und es ergibt sich

$$(51) \quad C = -\frac{2 n}{m^2} \left( m u_n + 1 \right) e^{-mu_n}$$

sowie

$$(52) \quad \frac{du}{dt} = \pm \sqrt{\frac{2 n}{m^2} \left\{ 1 + mu - (1 + mu_n) e^{m(u-u_n)} \right\}}.$$

Aus (51) erhält man

$$\log \left( -\frac{C m^2}{2 n} \right) = \log (m u_p + 1) - m u_p$$

<sup>1)</sup> Man vergleiche über diesen Spezialfall von Turbulenz FORCHHEIMER, Hydraulik, 1914, p. 348 u. f.

und ebenso

$$\log \left( -\frac{Cm^2}{2n} \right) = \log(mu_{r+1}) - mu_{r+1},$$

ferner hieraus

$$(53) \quad (mu_r + 1) - \log(mu_r + 1) = (mu_{r+1} + 1) - \log(mu_{r+1} + 1)$$

Diese Gleichung erlaubt  $u_{r+1}$  aus  $u_r$  zu berechnen. Die Größen  $u_r$  und  $u_{r+1}$  sind abwechselnd positiv und negativ und nehmen mit wachsendem Index ihrer absoluten Grösse nach ab. Folgende Tabelle enthält FORCHHEIMER's Werte von  $|mu_r|$  und  $|mu_{r+1}|$ , sowie die daraus sich ergebenen Werte des Dämpfungsverhältnisses  $|u_r/u_{r+1}|$ .

Tabelle 3.

$ mu_r $	$ mu_{r+1} $	$ u_r/u_{r+1} $
$\infty$	1,0000	$\infty$
10	0,9948	10,00
8	0,9989	8,009
6	0,9936	6,039
5	0,9849	5,077
4	0,9651	4,145
3	0,9207	3,258
2,5	0,8809	.....
2	0,8214	2,247
1,5	0,7316	.....
1	0,5936	1,685

Nach LIEBISCH<sup>1)</sup> haben die ersten 20 auf den Anfangsausschlag  $\infty$  folgenden  $|mu_r|$  folgende Werte:

Tabelle 4.

$\infty$	1	0,5936	0,4240	0,3301	0,27035	0,2290
0,1986	0,1753	0,1570	0,1420	0,1298	0,1194	0,1106
0,1030	0,0964	0,0906	0,0854	0,0808	0,0767	0,0730

<sup>1)</sup> FORCHHEIMER, l. c. p. 350.

Wie die Tabellen 3 und 4 zeigen, ist  $|mu| < 1$  schon wenn die Flüssigkeitssäule ihren zweiten grössten Ausschlag von der Gleichgewichtslage erreicht hat. Dann kann man aber  $\log(1 + mu_r)$  und  $\log(1 + mu_{r+1})$  in der Gleichung (53) in Reihen entwickeln und erhält bei Beschränkung der Entwicklungen auf drei Glieder

$$(54) \quad \frac{1}{2} \left( m^2 u_r^2 - m^2 u_{r+1}^2 \right) = \frac{1}{3} \left( m^3 u_r^3 - m^3 u_{r+1}^3 \right).$$

Es sei z. B.  $mu_r > 0$  und  $mu_{r+1} < 0$ , so ist die rechte Seite dieser Gleichung grösser als oder höchstens (für  $u_r = -u_{r+1}$  im Grenzfalle) gleich

$$-m^3 u_r^2 u_{r+1} + m^3 u_r u_{r+1}^2.$$

Nimmt man sie gleich, erhält man angenähert aus (54)

$$(55) \quad \frac{1}{mu_{r+1}} + \frac{1}{mu_r} = -\frac{2}{3},$$

$$(55 \text{ b}) \quad u_{r+1} = -\frac{3u_r}{3 + 2mu_r^2}.$$

Aus  $p$  nach einander folgenden Gleichungen vom Typus (55) bildet man die Gleichung

$$(56) \quad \frac{1}{mu_r} + \frac{1}{mu_{r+p}} = -\frac{2p}{3}.$$

Statt (55) kann man schreiben

$$(57) \quad \frac{1}{|mu_{r+1}|} - \frac{1}{|mu_r|} = \frac{2}{3}$$

und erhält aus zwei derartigen Gleichungen

$$(58) \quad \frac{1}{2} \left( \frac{1}{|u_r|} + \frac{1}{|u_{r+2}|} \right) = \frac{1}{|u_{r+1}|}.$$

Die Gleichung (57) ergibt noch

$$(59) \quad \left| \frac{u_{\nu}}{u_{\nu+1}} \right| = 1 + \frac{2}{3} |mu_r|,$$

woraus ersichtlich ist, dass die Dämpfung in dem betrachteten Falle linear mit  $|mu_r|$  wächst. Für unendlich kleine Schwingungen ergibt sich nach (59)

$$\lim_{u_r=0} \left| \frac{u_{\nu}}{u_{\nu+1}} \right| = 1,$$

d. h. sie sind ungedämpfte reine Sinusschwingungen.

Mit dem Werte von  $m$  aus (49) geht die Gleichung (55) über in

$$(60) \quad f = \frac{3\pi r^2 l \varrho}{4g} \left( \frac{1}{u_{\nu+1}} + \frac{1}{u_r} \right).$$

Indem  $u_{\nu}$  negativ genommen wird, wird  $f$  positiv.

Die mangelnde Genauigkeit der Gleichung (55) röhrt teils von den Restgliedern in der Entwicklung des Logarithmus, teils von der Fehlerhaftigkeit der benutzten Gleichung

$$m^3 u_{\nu}^3 - m^3 u_{\nu+1}^3 + m^3 u_{\nu}^2 u_{\nu+1} - m^3 u_r u_{\nu+1}^2 = 0$$

her. Zur Beleuchtung dieser Umstände diene die Tabelle 5, welche für gegebene Werte von  $mu_r$  die Werte von  $mu_{\nu+1}$  gemäss der genauen Gleichung (53) und gemäss der Näherungsgleichung (55) sowie die Differenzen der beiden Werte liefert.

Tabelle 5.

$mu_r$	$mu_{\nu+1}$ aus (53)	$mu_{\nu+1}$ aus (55)	Diff. = Fehler
1,0000	0,5936	0,6000	< 0,0065
0,5936	0,4240	0,4253	< 0,0014
0,3301	0,27035	0,27056	< 0,0003
0,2290	0,1986	0,1987	< 0,0002
0,1753	0,1570	0,1570	< 0,0001
0,1420	0,1298	0,1297	< 0,0001
0,1194	0,1106	0,1106	< 0,0001
0,1030	0,0964	0,0964	< 0,0001
0,0906	0,0854	0,0854	< 0,0001
0,0808	0,0767	0,0767	< 0,0001

die beiden Werte von  $u_{n+1}$  sind somit nur wenig verschieden, besonders wenn  $mu_n$  klein ist.

Aus (52) erhält man

$$(61) \quad t = \pm \int \frac{du}{\sqrt{\frac{2n}{m^2} \left\{ 1 + mu - (1 + mu_n) e^{m(u-u_n)} \right\}}}.$$

Es ändert sich  $u_n$  von Schwingung zu Schwingung und muss bekanntlich jede solche für sich behandelt werden und das Zeichen so gewählt werden, dass  $t$  wächst.

Wünscht man in einer Schwingung mit grossem Werte von  $mu_n$  die Zeit  $\tau_{12}$ , während welcher der Flüssigkeitsspiegel sich von einer Lage in der Nähe der Gleichgewichtslage zu einer anderen ebensolchen Lage verschiebt, so kann man in der Gleichung unter dem Wurzelzeichen (61) das Glied  $(1 + mu_n) e^{m(u-u_n)}$  streichen, weil im Anfang der Schwingung  $m(u - u_n)$  eine grosse negative Zahl ist und die soeben genannte Grösse für  $mu_n = \infty$  sich der Grenze Null nähert und am Ende der betrachteten Bewegung  $mu_n$  nahe  $-1$  ist, was dasselbe bewirkt. Man erhält in dieser Weise aus (61)

$$(62) \quad \tau_{12} = \pm \int_u^{u_2} \frac{du}{\sqrt{\frac{2n}{m^2} (1 + mu)}} = \pm \sqrt{\frac{2}{n}} \left\{ \sqrt{1 + mu_2} - \sqrt{1 + mu_1} \right\}.$$

Unendlich kleine Schwingungen sind, wie oben gesagt, reine harmonische Schwingungen, und zwar mit der halben Schwingungszeit

$$(63) \quad \tau = \frac{\pi}{\sqrt{n}} = \pi \sqrt{\frac{l}{2g}}.$$

Dies zeigt auch folgende Tabelle von LIEBISCHI, welche fünf mit dem Werte  $mu_n = \infty$  anfangende Schwingungen enthält.

Die Zahlen rechts nähern sich dem Grenzwerte  $\pi$ , wie es sein soll. Für die mit  $\sqrt{n}$  multiplizierten Zeiten zwischen einem Durchgang durch die Gleichgewichtslage und dem folgenden Durchgang entnimmt man derselben Tabelle die Werte bez. 3,161, 3,148, 3,145, 3,144, welche sich noch besser an  $\pi$  annähern.

Tabelle 6.

		Intervall für $mu_n$	Zeit mal $\sqrt{n}$	Ganze Schwingungszeit mal $\sqrt{n}$
Schwingung . . . .	I {	$\infty - 0$ 0 — 1	$\infty$ $\sqrt{2} = 1,414$	{ } $\infty$
* . . . .	II {	1 — 0 0 — 0,594	1,747 1,475	{ } 3,222
* . . . .	III {	0,594 — 0 0 — 0,424	1,673 1,502	{ } 3,175
* . . . .	IV {	0,424 — 0 0 — 0,330	1,643 1,517	{ } 3,160
* . . . .	V {	0,330 — 0 0 — 0,270	1,627 1,527	{ } 3,153

Die grösste Geschwindigkeit der Flüssigkeitssäule kommt immer vor dem Erreichen der Gleichgewichtslage vor, wie es auch eine Tabelle in FORCHHEIMERS Hydraulik, p. 352 zeigt.

Die Gleichung (53) gibt mit  $mu_{\nu+1} = 0$   $mn_r = 0$ , woraus man sieht, dass es jetzt keinen aperiodischen Bewegungsfall gibt.

8. *Kritischer Grenzfall zwischen Schwingungen mit Reibung und Schwingungen bei Turbulenz.* Nach den Gleichungen (29) und (41) war bez.

$$(64) \quad \eta = \frac{r^2 \varrho \lambda}{4 g T} = \frac{r^2 \varrho \log \left( \frac{u_0}{u_2} \right)}{4 g T}$$

und

$$(65) \quad \eta = \frac{r^2 \varrho \log^2 U}{4 g T},$$

worin  $\lambda = \log(u_0/u_2)$  und  $\log U$  das logarithmische Dekrement der Schwingungen darstellen und zwar im ersten Falle unabhängig von der Amplitude der Schwingung, im zweiten nicht. Der kritische Grenzfall liegt vor, wenn beide Formeln (64) und (65) denselben Wert von  $\eta$  liefern. Hierzu ist nothwendig, dass

$$\log \frac{u_0}{u_2} = \log^2 U,$$

d. h. dass das logarithmische Dekrement den Wert 1 bekomme. Der kritische Grenzfall trifft also ein, wenn das Dämpfungsverhältnis der Schwingungen mit Reibung zu dem Werte  $e$  herabsinkt.

Die kritische Schwingungszeit wird gemäss (23)

$$(66) \quad T_k = \sqrt{\frac{l(4\pi^2 + 1)}{2g}},$$

und den Reibungskoeffizienten erhält man aus der Gleichung

$$(67) \quad \eta = \frac{\varrho r^2}{4g T_k}.$$

Dann ist noch bei Schwingungen mit nur Reibung

$$\lambda = \log \frac{u_0}{u_2} = \frac{T}{T_k}$$

und bei Schwingungen mit Turbulenz

$$\log^2 U = \frac{T}{T_k}.$$

9. *Die Versuchsanordnung.* Es wurden sechs verschiedene U-förmige Glasrohre bei den Versuchen benutzt, welche eine Länge von ungefähr 130 cm und verschiedene innere Durchmesser hatten. Die beiden Zweige waren möglichst parallel, ihr innerer Abstand 3—5 cm. Die Rohre waren an einem Holzlineal befestigt.

Zuerst wurden die inneren Halbmesser der Rohre bestimmt und zwar durch Messen von Längen von Wassersäulen im Rohre in vertikaler Lage mittelst Kathetometer und Wägen des Rohres mit Wasser. In dieser Weise wurde erhalten beim

Rohr 1.	$r = 0,3128$	$r = 0,3124$	Mittel:	$r = 0,3126$	cm.
» 2.	$r = 0,3414$	»	$r = 0,3416$	»	»
» 3.	$r = 0,6914$	»	$r = 0,6914$	»	»
» 4.	$r = 0,8650$	»	$r = 0,8641$	»	»
			$r = 0,8642$	cm	
» 5.	$r = 0,8712$	cm.	$r = 0,8714$	»	»
» 6.	$r = 1,1092$	»	$r = 1,1097$	»	»

Nachdem wurden an jedem Rohr in derselben Höhe Marken gemacht und die Länge des Rohres zwischen den Marken bestimmt durch teilweise Füllen mit Wasser, Wägen und Messen mittelst Kathetometer des Abstandes zwischen den Flüssigkeitsspiegeln und den Marken. Nur bei den dünnsten Rohren 1 und 2 wurde zum Erreichen grösserer Genauigkeit statt Wasser Quecksilber angewandt. Die Resultate der Längenbestimmungen waren:

Rohr 1.	$l = 53,05$	cm,	$l = 53,02$	cm,	Mittel:	$l = 53,04$	cm.
» 2.	$l = 99,18$	»	$l = 99,22$	»	»	$l = 99,20$	»
» 3.	$l = 71,68$	»	$l = 71,76$	»	»	$l = 71,72$	»
» 4.	$l = 62,64$	»	$l = 62,55$	»	»	$l = 62,60$	»
» 5.	$l = 41,29$	»	$l = 41,19$	»	»	$l = 41,24$	»
» 6.	$l = 79,43$	»	$l = 79,47$	»	»	$l = 79,45$	»

Die Flüssigkeitssäule wurde auf folgende Weise in Bewegung gebracht. Das eine Ende des Rohres war mit einem Kork geschlossen, durch den ein Glasrohr ging, an dem ein dichter Gummischlauch befestigt war. Indem man in den Schlauch blies und ihn dann mit den Fingern zudrückte, erhielt man den gewünschten Ausschlag. Der Ausschlag in entgegengesetztem Sinne wurde durch Saugen am Gummischlauch zustande gebracht. Lies man dann plötzlich den Schlauch los, geriet die Flüssigkeit in Schwingungsbewegung.

Die Ausschläge wurden an einem in mm geteilten Glasmassstab abgelesen, welcher dicht vorne an dem einen Rohrenzweig angebracht war. Nach gewonnener Übung konnte zuletzt mit einer Genauigkeit von 0,1 mm abgelesen werden, wobei besonders genau auf eine horizontale Visierlinie geachtet werden musste.

Die Schwingungszeiten wurden mit einem Sekundometer, auf  $\frac{1}{5}$  Sek. genau bestimmt.

Die Thermometer zur Temperaturbestimmung waren in Zehntel Grade eingeteilt. Zuerst wurden Versuche bei Zimmertemperatur, dann bei verschiedenen in einem Thermostaten zustande gebrachten Temperaturen ausgeführt. Der zu dem Zwecke gebaute Thermostat war aus galvanisiertem Blech, etwa 80 cm hoch und hatte einen Halbmesser 25 cm des kreisförmigen Querschnittes. In der Wand war von oben nach unten ein etwa 10 cm breites Loch ausgeschnitten, auf dem

eine Glasplatte wasserdicht befestigt war. Man visierte durch die Glasplatte und beleuchtete dabei das Rohr und den Massstab zuerst mit einer 5 K. Lampe innen im Thermostat in einem besonderen Glasrohr, später vorteilhafter mit einer 25 K. Lampe ausserhalb, die auf verschiedene Höhen eingestellt werden konnte. Es war wichtig, dass die Grenzflächen der Flüssigkeitssäule gut beleuchtet waren, gewöhnlich bei Flächenspiegeln oberhalb dem Gleichgewichtsniveau von oben, unterhalb von unten. Der Thermostat stand auf einem Dreifuss und wurde von unten mittelst einer Bunsenflamme erwärmt. Das innerhalb des Thermostaten sich befindende destillierte Wasser wurde mit Hülfe von Propellern gemischt, welche in unten offenen Kupferzylindern angebracht waren und Wasser von unten nach oben oder umgekehrt je nach der Drehrichtung durch die Zylinder trieben. Die Propeller wurden durch einen kleinen Elektromotor betätigt. Am Boden des Thermostaten befand sich eine Bleiplatte mit einer Vertiefung, in welche das untere Ende des das Rohr tragenden Lineals gesteckt wurde, wären das obere Ende wie auch der Glasmassstab am oberen Rand des Thermostats befestigt wurden.

Bei den Versuchen wurden die Extremwerte  $u_0$  und  $u_2$  beobachtet, nicht  $u_0$  und  $u_1$ , weil das Auge dann weniger verschoben werden brauchte und die Zwischenzeit länger war.

Es sei  $u_0$  der Ausschlag anfangs oberhalb der Gleichgewichtslage. Als die Flüssigkeit in Bewegung gebracht wird, haftet etwas davon an den Wänden des Glasrohres. Es sei der folgende Ausschlag nach derselben Seite  $u_2$ . Es ist  $u_2$  etwas zu klein, weil alle anhaftende Flüssigkeit noch nicht heruntergeronnen ist und die Flüssigkeitssäule somit zu kurz ist. Der beobachtete Wert werde mit  $u_2'$  bezeichnet. Man korrigiert für diesen Fehler dadurch, dass man denselben Anfangsausschlag  $u_0$  auch unterhalb der Gleichgewichtslage zustande bringt und jetzt einen Extremwert  $u_2''$  beobachtet, der aus derselben Ursache wie oben zu gross ist. Der richtige Ausschlag ist dann

$$(68) \quad u_2 = \frac{1}{2}(u_2' + u_2'').$$

Wenn die Fortschreitungsgeschwindigkeit des Flüssigkeitsspiegels klein ist, was mit kleinen Werten  $u_0$  der Fall ist, kann es vorkommen, dass die anhaftende Flüssigkeit beim Herabfliessen dem ihr entgegen-

steigenden Flüssigkeitsspiegel begegnet, bevor jener den Ausschlag  $u_2$  erreicht hat, und dabei dem Steigen der Flüssigkeitssäule entgegenwirkt, wodurch sowohl  $u_2'$  wie  $u_2''$  zu klein ausfallen und ein zu grosser Wert der Dämpfung sich ergibt. Hiervon mag es abhängen, dass einige von den (nicht dargestellten) Kurven, welche die Dämpfung  $\frac{u_0}{u_2}$  als Function des Anfangsausschlages  $u_0$  geben, eine schwache Krümmung für kleine Werte von  $u_0$  zeigen, während im allgemeinen die betreffende Beziehung ziemlich genau linear ausfällt.

Eine Folge der Veränderlichkeit der Zustände der Flächenspiegel war, dass die Werte bei derselben Flüssigkeitssäule an verschiedenen Tagen ein wenig verschieden wurden. Besonders beobachtete man dies bei schmalen Rohren.

Es wurden Versuche mit Wasser und mit Ethylalkohol ausgeführt.

10. *Resultate der Beobachtungen; die Dämpfung.* Zuerst werden die Werte von  $u_0$  und  $u_2$  (im Mittel) sowie die daraus berechneten Grössen  $u_0/u_2$  und  $\log(u_0/u_2)$  gegeben. Es bezeichnet  $L$  die Länge der Flüssigkeitssäule, in cm.

Reihe I. Wasser. (Rohr 6.  $r = 1,1095$  cm).

$L = 50,5$ cm. $t = 18^{\circ},5$ .				$L = 59,8$ cm. $t = 18^{\circ},7$ .			
$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	0,81	2,48	0,908	—	—	—	—
3	1,11	2,71	0,999	3	1,20	2,50	0,916
4	1,36	2,94	1,078	4	1,48	2,70	0,993
6	1,75	3,42	1,230	6	1,95	3,08	1,125
8	2,05	3,90	1,361	8	2,31	3,46	1,241
10	2,28	4,38	1,477	10	2,59	3,86	1,351
12	2,47	4,85	1,579	12	2,83	4,24	1,444
16	2,72	5,88	1,772	16	3,17	5,04	1,617

$L = 70,4 \text{ cm. } t = 17^{\circ},8.$				$L = 80,2 \text{ cm. } t = 17^{\circ},5.$							
$u_0$	cm	$u_2$	cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0$	cm	$u_2$	cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2		0,90		2,22	0,798	2		0,92		2,18	0,779
3		1,28		2,35	0,854	3		1,34		2,28	0,824
4		1,60		2,50	0,916	6		2,36		2,66	0,978
6		2,14		2,80	1,030	8		2,75		2,91	1,068
8		2,57		3,11	1,135	10		3,14		3,18	1,157
10		2,93		3,42	1,230	12		3,51		3,42	1,230
12		3,22		3,73	1,316	16		4,10		3,90	1,361
14		3,46		4,04	1,396						
16		3,70		4,33	1,466						

$L = 90,1 \text{ cm. } t = 16^{\circ},0.$				$L = 99,9 \text{ cm. } t = 16^{\circ},3.$							
$u_0$	cm	$u_2$	cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0$	cm	$u_2$	cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2		0,93		2,15	0,766	2		0,95		2,11	0,747
3		1,35		2,23	0,802	3		1,40		2,15	0,766
4		1,51		2,32	0,842	4		1,79		2,24	0,807
6		2,38		2,52	0,924	6		2,48		2,42	0,884
8		2,91		2,75	1,012	8		3,05		2,62	0,963
10		3,37		2,97	1,089	10		3,56		2,81	1,033
14		4,12		3,40	1,224	12		3,96		3,03	1,109
16		4,41		3,63	1,289	14		4,33		3,23	1,172
						16		4,68		3,42	1,230

Einige unten gegebene Beobachtungen mit dem engen Rohr I bei Zimmertemperatur fielen nicht ganz befriedigend aus.

Reihe II. Wasser. (Rohr 1.  $r = 0,3126$  cm).

$L =$	54,1 cm	63,7 cm	74,3 cm	84,7 cm	33,7 cm	43,7 cm	54,1 cm
$u_0$ cm	$u_0/u_2$						
2	2,61	—	—	2,76	2,72	2,89	2,81
3	2,45	—	2,61	—	2,46	2,61	—
4	2,38	2,46	2,54	2,57	2,40	2,52	2,55
6	2,36	2,36	2,46	2,52	2,37	2,43	2,47
8	2,38	2,36	2,43	2,50	2,38	2,41	2,47
10	—	2,39	—	2,59	2,42	2,45	2,49
12	2,45	2,44	2,48	2,50	2,50	2,50	2,54
14	2,51	—	—	—	2,60	2,56	—
16	2,58	2,55	2,56	2,60	—	2,66	2,67

Reihe III. Wasser. (Rohr 4.  $r = 0,8644$  cm).

$L = 40,4$ cm. $t = 18^{\circ},7.$				$L = 50,7$ cm. $t = 19^{\circ},7.$			
$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	0,98	2,04	0,713	2	1,02	1,96	0,673
3	1,42	2,12	0,751	3	1,49	2,01	0,698
4	1,80	2,22	0,798	4	1,84	2,07	0,727
6	2,48	2,42	0,884	6	2,71	2,21	0,793
8	3,07	2,61	0,959	8	3,39	2,36	0,859
10	3,55	2,82	1,037	12	4,48	2,68	0,986
12	3,97	3,02	1,105	14	4,95	2,83	1,040
14	4,33	3,23	1,172	16	5,33	3,00	1,098

$L = 60,2$ cm. $t = 19^{\circ},2.$				$L = 70,5$ cm. $t = 18^{\circ},3.$			
$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	1,04	1,93	0,658	2	1,04	1,92	0,652
3	1,53	1,96	0,673	4	2,54	1,97	0,678
4	1,99	2,01	0,698	6	2,91	2,06	0,723
6	2,83	2,12	0,751	8	3,71	2,16	0,770
8	3,56	2,25	0,811	10	4,41	2,27	0,820
10	4,22	2,37	0,863	12	5,04	2,38	0,867
12	4,80	2,50	0,916	16	6,15	2,60	0,956
14	5,80	2,76	1,015	—	—	—	—

$L = 80,3 \text{ cm. } t = 17^{\circ},8.$				$L = 90,5 \text{ cm. } t = 17^{\circ},6.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	1,05	1,91	0,647	2	1,06	1,89	0,637
4	2,07	1,93	0,658	4	2,08	1,92	0,652
6	2,99	2,01	0,698	6	3,05	1,97	0,678
8	3,81	2,10	0,742	10	4,72	2,12	0,751
10	4,57	2,19	0,784	12	5,46	2,21	0,793
12	5,24	2,29	0,829	14	6,09	2,30	0,832
16	6,43	2,49	0,912	16	6,70	2,39	0,871

$L = 100,3 \text{ cm. } t = 17^{\circ},6.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	1,06	1,88	0,631
4	2,11	1,90	0,642
6	3,09	1,94	0,663
8	4,00	2,00	0,693
10	4,83	2,07	0,727
12	5,58	2,15	0,766
16	6,96	2,30	0,832

Reihe IV. Wasser. (Rohr 4.  $r = 0,8644 \text{ cm}.$ )

$L = 46,4 \text{ cm. } t = 16^{\circ},0.$				$L = 67,0 \text{ cm. } t = 16^{\circ},2.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
4	1,93	2,07	0,727	4	2,10	1,90	0,642
6	2,72	2,21	0,793	6	3,00	2,00	0,693
8	3,39	2,36	0,859	8	3,81	2,10	0,742
10	3,995	2,503	0,916	12	5,21	2,30	0,832
12	4,53	2,65	0,975	16	6,35	2,52	0,924
16	5,43	2,95	1,082				

$L = 86,8 \text{ cm. } t = 16^\circ,3.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
4	2,19	1,83	0,604
6	3,14	1,91	0,647
8	4,02	1,99	0,688
12	5,55	2,16	0,770
16	6,88	2,33	0,846

Von diesen beiden mit dem Rohr 4 ausgeführten Beobachtungsreihen ist die zweite und spätere die bessere.

Es folgen jetzt zwei auf Wasser sich beziehende Versuchsreihen, welche mit dem Rohr 4 bei verschiedenen Temperaturen, aber fast derselben Länge der Flüssigkeitssäule ausgeführt wurden.

#### Reihe V. Wasser. (Rohr 4. $r = 0,8644 \text{ cm}.$ )

$L = 46,5 \text{ cm. } t = 17^\circ,5.$				$L = 46,6 \text{ cm. } t = 22^\circ,5.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
4	1,93	2,07	0,727	4	1,95	2,05	0,718
8	3,35	2,39	0,871	8	3,39	2,36	0,859
12	4,42	2,71	0,999	12	4,47	2,68	0,986
16	5,25	3,05	1,115	16	5,36	2,99	1,095

$L = 46,7 \text{ cm. } t = 27^\circ,5.$				$L = 46,8 \text{ cm. } t = 32^\circ,5.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
4	1,97	2,03	0,708	4	2,00	2,00	0,693
8	3,43	2,33	0,846	8	3,50	2,29	0,829
12	4,56	2,63	0,967	12	4,65	2,58	0,949
16	5,47	2,93	1,075	16	5,56	2,88	1,058

$L = 46,9 \text{ cm. } t = 37^{\circ},5.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
4	2,04	1,96	0,673
8	3,56	2,25	0,811
12	4,74	2,53	0,928
16	5,67	2,82	1,037

Reihe VI. Wasser. (Rohr 4.  $r = 0,8644 \text{ cm}.$ )

$L = 86,2 \text{ cm. } t = 18^{\circ},0.$				$L = 86,3 \text{ cm. } t = 23^{\circ},0.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
4	2,16	1,85	0,615	4	2,22	1,81	0,593
8	3,82	2,04	0,713	8	4,00	2,00	0,693
12	5,38	2,23	0,802	12	5,50	2,18	0,779
16	6,63	2,42	0,884	16	6,77	2,37	0,863

$L = 86,4 \text{ cm. } t = 28^{\circ},0.$				$L = 86,6 \text{ cm. } t = 33^{\circ},0.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
4	2,25	1,78	0,577	4	2,29	1,75	0,560
8	4,08	1,96	0,673	8	4,16	1,92	0,652
12	5,59	2,15	0,766	12	5,71	2,10	0,742
16	6,88	2,33	0,846	16	7,00	2,28	0,824

$L = 86,7 \text{ cm. } t = 38^{\circ},0.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
4	2,31	1,73	0,548
8	4,22	1,90	0,642
12	5,83	2,06	0,723
16	7,19	2,23	0,802

Die Reihen IV und V sind in den Figuren 3 und 4 bez. graphisch dargestellt. Man sieht aus denselben, dass das Dämpfungsverhältnis  $u_0/u_2$  eine nahe lineare Function vom Anfangsausschlag  $u_0$  ist, wie in

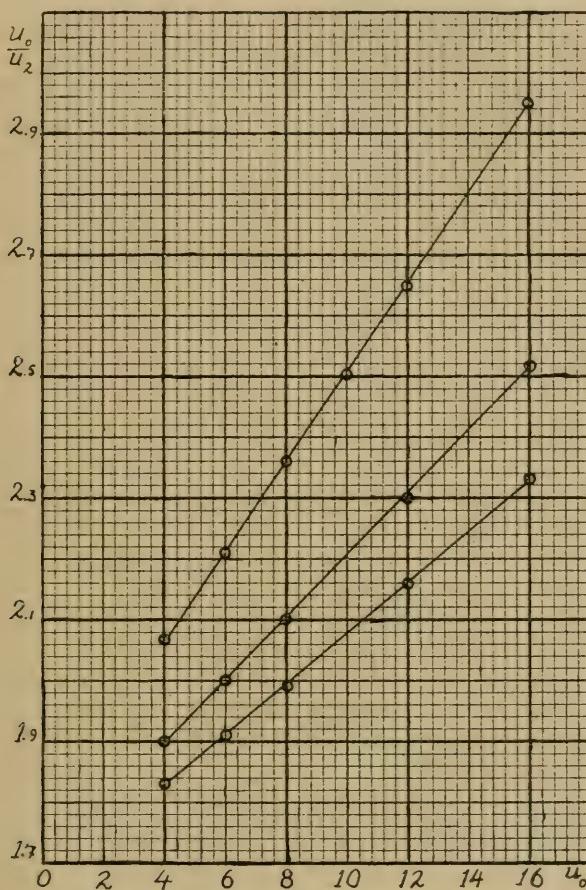


Fig. 3.

§ 5 theoretisch gefunden wurde (vergl. das Ende von § 9). In mehreren Reihen sind jedoch die entsprechenden Linien in der graphischen Darstellung, die hier wegen der Kosten auf ein Minimum beschränkt wurde, bei kleineren Werten von  $u_0$  schwach konkav nach oben, in der Reihe II mit dem engen Rohre I sogar stark konkav. Die Darstellun-

gen in den Fig. 3 und 4 zeigen ferner deutlich, wie die Dämpfung mit wachsender Länge der Flüssigkeitssäule abnimmt, und wie sie ebenfalls mit wachsender Temperatur der Flüssigkeit schwach abnimmt. Bei

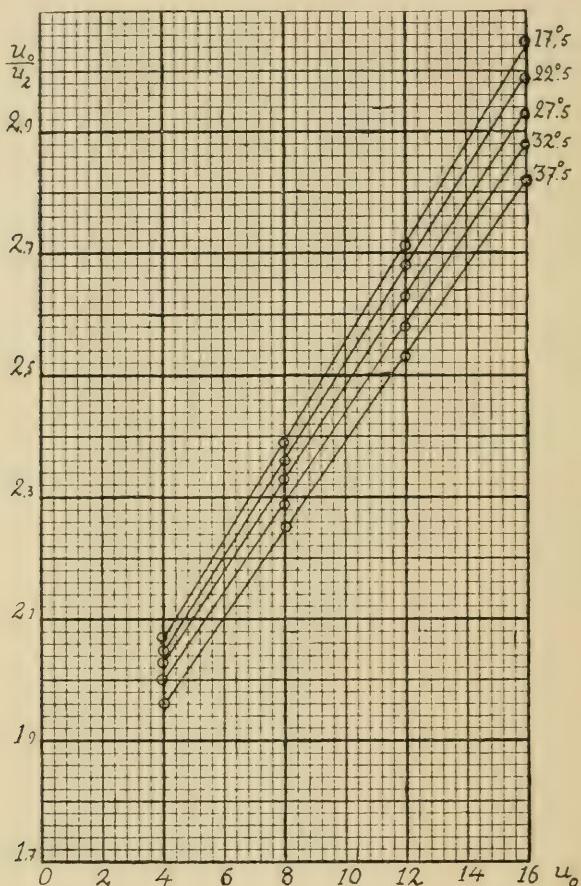


Fig. 4.

grösserer Röhrenweite ist diese Abnahme kräftiger. Dieselben Resultate ergeben sich für Alkohol, womit zwei Beobachtungsreihen bei zwei verschiedenen Temperaturen und mit veränderlichen Säulenlängen in jeder Reihe ausgeführt wurden, die in folgenden Tabellen enthalten sind. Die Reihe VII ist ausserdem graphisch dargestellt in der Figur 5.

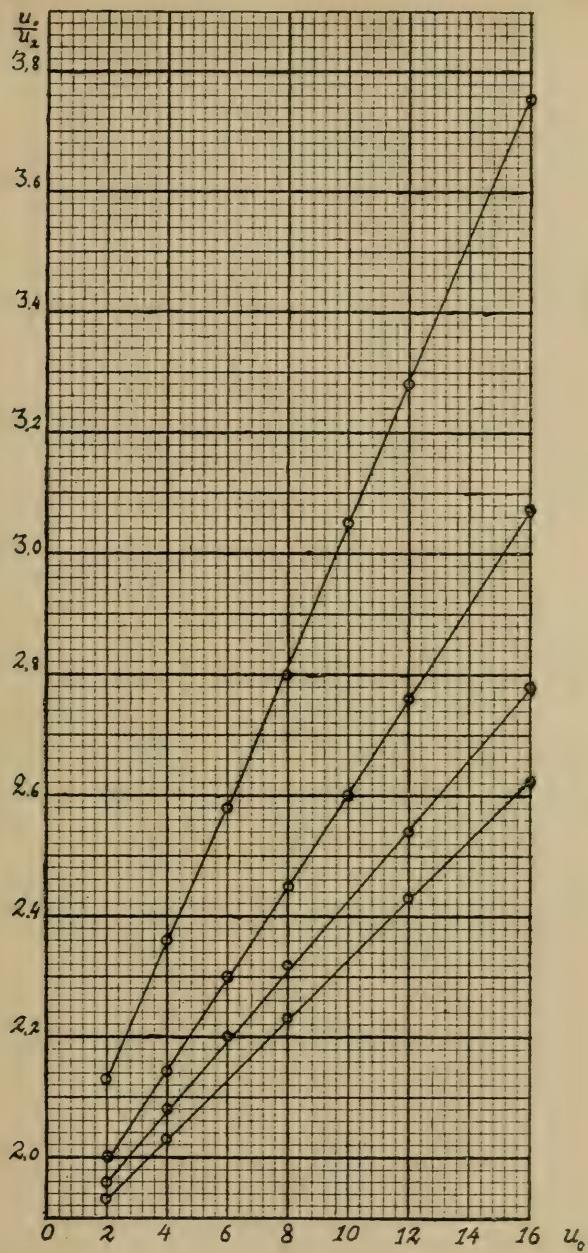


Fig. 5.

Reihe VII. Alkohol. (Rohr 4.  $r = 0,8644$  cm).

$L = 45,6$ cm. $t = 13^{\circ},9$ .				$L = 66,1$ cm. $t = 14^{\circ},1$ .			
$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	0,94	2,13	0,756	2	1,00	2,00	0,693
4	1,69	2,36	0,859	4	1,87	2,14	0,761
6	2,33	2,58	0,949	6	2,61	2,30	0,832
8	2,86	2,80	1,030	8	3,27	2,45	0,896
10	3,28	3,05	1,115	10	3,85	2,60	0,956
12	3,66	3,28	1,188	12	4,35	2,76	1,015
16	4,27	3,75	1,322	16	5,21	3,07	1,122

 $L = 86,8$  cm.  $t = 14^{\circ},2$ . $L = 105,6$  cm.  $t = 14^{\circ},0$ .

$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	1,02	1,96	0,673	2	1,04	1,93	0,658
4	1,92	2,08	0,709	4	1,97	2,03	0,708
6	2,75	2,20	0,788	8	3,59	2,23	0,802
8	3,45	2,32	0,842	12	4,94	2,43	0,888
12	4,72	2,54	0,932	16	6,11	2,62	0,963
16	5,76	2,78	1,022				

Reihe VIII. Alkohol. (Rohr 4.  $r = 0,8644$  cm).

$L = 45,8$ cm. $t = 24^{\circ},1$ .				$L = 66,3$ cm. $t = 24^{\circ},0$ .			
$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0$ cm	$u_2$ cm	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	0,97	2,06	0,723	2	1,02	1,96	0,673
4	1,76	2,27	0,820	4	1,90	2,10	0,742
6	2,42	2,48	0,908	8	3,35	2,39	0,871
8	2,96	2,70	0,993	10	3,95	2,53	0,928
10	3,45	2,90	1,065	12	4,49	2,67	0,982
12	3,86	3,11	1,135	16	5,37	2,98	1,092
16	4,51	3,55	1,267				

$L = 87,1 \text{ cm. } t = 24^\circ.0.$				$L = 105,4 \text{ cm. } t = 24^\circ.1.$			
$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$	$u_0 \text{ cm}$	$u_2 \text{ cm}$	$u_0/u_2$	$\log(u_0/u_2)$
2	1,05	1,90	0,642	2	1,81	1,82	0,615
4	1,98	2,02	0,703	6	2,96	2,03	0,708
6	2,82	2,13	0,756	8	3,76	2,13	0,756
8	3,57	2,24	0,807	12	5,20	2,31	0,837
12	4,90	2,45	0,896	16	6,42	2,49	0,912
16	5,99	2,67	0,982				

11. *Der Reibungskoeffizient.* Verlängert man die unterste Gerade in der Fig. 3 bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse, so erhält man  $U = 1,66$  und kann den Reibungskoeffizienten  $\eta$  berechnen aus der MENNERET'schen Gleichung (41)

$$\eta = \frac{\varrho r^2 \log^2 U}{4 g T},$$

worin gemäss (46)

$$T = \sqrt{\frac{l(4\pi^2 + \log^2 U)}{2g}}$$

ist.

Unsere Werte

$$U = 1,66,$$

$$l = 86,8 \text{ cm},$$

$$\varrho = 0,9989,$$

$$r = 0,8644 \text{ cm}$$

ergeben

$$T = 1,325 \text{ sek}$$

und

$$\eta = 0,000037 \text{ g (Gew.) sek cm}^{-2}.$$

Man sieht, dass die Versuche, in dieser Weise direkt benutzt, zu grosse Werte des Reibungskoeffizienten liefern. Eine Ursache hierzu ist vermutlich der Widerstand, welcher entsteht als die Luft durch den Gummi-

schlauch zurückströmt, mit Hülfe dessen die Flüssigkeitssäule in Bewegung gesetzt wurde.

Man erhält aber gute Werte von  $\eta$ , wenn man die Wirkung des Gummischlauches proportional der Geschwindigkeit setzt. Es sei in der Weise

$$\eta + \frac{2k}{l} \log U = \frac{\varrho r^2 \log^2 U}{4gT},$$

worin  $k$  eine aus den Versuchen zu bestimmende Konstante bezeichnet. Nimmt man auch die zweite Kurve in Fig. 3 zu Hülfe, so erhält man

$$\eta + 0,0118 k = 0,000037,$$

$$\eta + 0,0156 k = 0,000044,$$

und hieraus  $k = 0,0018$  sowie

$$\eta = 0,000016 \text{ g (Gew.) sek cm}^{-2},$$

was ein ziemlich guter Wert ist. Ganz genaue Werte von  $\eta$  kann man jedoch kaum aus derartigen Versuchen bekommen.

12. *Die Schwingungszeiten.* Gemäss der in § 5 gegebenen Theorie sollte die Schwingungszeit mit wachsendem Werte von  $u_0$  schwach zunehmen. Dies kann man aber nicht durch Beobachten einer einzigen Schwingungszeit verifizieren. In der Tat wurde die Zeit von zehn nach einander folgenden Schwingungen beobachtet, einmal bei kleinem Anfangswerte  $u_0$ , ein anderes Mal bei grossem  $u_0$ . Es schien dabei ein Unterschied in richtigem Sinne zwischen den beiden Schwingungszeiten hervorzugehen, was jedoch nicht ganz sicher behauptet werden kann, weil der Fehler in den Sekundometer-Beobachtungen ebenso gross wie der gesuchte Effekt sein konnte. Im allgemeinen ergab sich, dass die Schwingungszeiten von der Länge der Flüssigkeitssäule abhingen. Die Abhängigkeit von der Temperatur war so klein, dass sie nicht nachgewiesen werden konnte. Für eine bestimmte Flüssigkeitssäule wurde die Schwingungszeit schliesslich in der Weise bestimmt, dass man für verschiedene Werte von  $u_0$  die Zeit von zehn Schwingungen mass und aus allen Beobachtungen ein Mittel bildete. Die in folgenden Tabellen gegebene Schwingungszeit  $T$  einiger Versuche bezeichnet die mittlere Schwingungszeit bei der Bewegung von einem Extremwerte zu dem folgenden. Es ergab sich:

*Wasser.* Rohr 1.  $r = 0,3126$  cm.

<i>L</i>	<i>T</i>
33,7 cm	0,43 sek.
43,7 »	0,49 »
54,1 »	0,55 »
63,7 »	0,61 »
74,3 »	0,65 »
84,7 »	0,69 »

*Wasser.* Rohr 4.  $r = 0,8644$  cm.

<i>L</i>	<i>T</i>
40,4 cm	0,46 sek.
50,7 »	0,53 »
60,2 »	0,58 »
70,5 »	0,63 »
80,3 »	0,67 »
90,5 »	0,71 »
100,3 »	0,74 »

*Wasser.* Rohr 6.  $r = 1,1095$  cm.

<i>L</i>	<i>T</i>
50,5 cm	0,51 sek.
59,8 »	0,55 »
70,4 »	0,61 »
80,2 »	0,64 »
90,1 »	0,67 »
99,9 »	0,71 »

*Alkohol.* Rohr 4.  $r = 0,8644$  cm.

<i>L</i>	<i>T</i>
45,6 cm	0,52 sek.
66,1 »	0,63 »
86,8 »	0,72 »

Nach diesen Zahlen wächst  $T$  gleichzeitig mit  $L$ , zuerst schneller, dann langsamer. In engen Rohren ist  $T$  etwas grösser wie in weiteren Rohren.

---

Die hier beschriebene Arbeit wurde im Herbst 1916 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt.

---

---

# Über das Prinzip von Hamilton für materielle Körper in der allgemeinen Relativitätstheorie

von

G. NORDSTRÖM.

Das Prinzip von HAMILTON ist schon vielfach in der allgemeinen Relativitätstheorie gebraucht worden um die Gesetze der Theorie abzuleiten oder zusammenzufassen<sup>1)</sup>. Die Verhältnisse der materiellen Körper im engeren Sinne (das elektromagnetische Feld im Vakuum, das ja nach Einstein auch zur Materie hört, ausgenommen) sind dabei meistens nur nebenbei berücksichtigt worden, insoweit es für die Ableitung der Gesetze der Gravitation nötig war. Im Gegensatz hierzu steht eine Mitteilung des Verfassers in den Amst. Versl. die eben die materiellen Erscheinungen, jedoch nur die mechanischen, in den Vordergrund stellt<sup>2)</sup>. Diese Mitteilung zu ergänzen ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. In derselben werden im ersten Abschnitt die mechanischen und speziell die elastischen Erscheinungen, im zweiten Abschnitt die elektromagnetischen Erscheinungen in ponderablen Körpern behandelt.

<sup>1)</sup> H. A. LORENTZ, Amst. Versl. 23 (1915) p. 1073; 24 (1916) p. 1389 u. 1759; 25 (1916) p. 468 u. 1380. D. HILBERT, Gött. Nachr. math.-phys. Kl. 1915 p. 395. A. EINSTEIN, Berl. Ber. 1916 p. 1115. H. WEYL, Ann. d. Phys. 54 (1917) p. 117. F. KLEIN, Gött. Nachr. math.-phys. Kl. 1917 p. 469. TH. de DONDER, La Gravifique einsteinienne (Paris 1921). Vgl. auch W. PAULI JR., Enzykl. d. math. Wiss. V 19. 55 u. 57. Dieser Enzyklopädieartikel gibt über alle hier in Frage kommenden Gebiete der Relativitätstheorie gute Auskunft und vollständige Literaturangaben.

<sup>2)</sup> G. NORDSTRÖM, Amst. Versl. 25 (1916) p. 836.

## Erster Abschnitt. Über die Mechanik der Kontinua.

### § 1. Die Deformationsgrössen.

Bei der Behandlung der Erscheinungen in materiellen Körpern muss aus selbstverständlichen Gründen die Mechanik der Kontinua als wesentliches Hilfsmittel herangezogen werden. Für die spezielle Relativitätstheorie ist die Mechanik der Kontinua in erschöpfender Weise von Herrn HERGLOTZ behandelt<sup>1)</sup> und ich habe in der zitierten Mitteilung in den Amst. Versl. kurz gezeigt wie die Behandlung für die allgemeine Relativitätstheorie zu verallgemeinern ist. Hier will ich zunächst dasselbe Problem in etwas anderer und ergänzender Weise betrachten.

Mit HERGLOTZ bezeichnen wir die orthogonalen Raumkoordinaten, die die verschiedenen Punkte des betrachteten materiellen Körpers hatten, als dieser sich einmal im Normalzustande (und Ruhe) befand, mit  $\xi_a, \xi_b, \xi_c$ <sup>2)</sup>. Dann sei ein ganz willkürliches Koordinatensystem eingeführt, und der Punkt  $\xi_a, \xi_b, \xi_c$  der Materie möge darin zur Zeit  $t$  die Raumkoordinaten  $x^1, x^2, x^3$  haben. Wird noch eine willkürliche Ortszeit  $\xi_d$  eingeführt:

$$(1) \quad \xi_d = \xi_d(\xi_a, \xi_b, \xi_c, t), \quad \frac{\partial \xi_d}{\partial t} > 0,$$

dann beschreiben die vier Gleichungen

$$(2) \quad x^\alpha = x^\alpha(\xi_a, \xi_b, \xi_c, \xi_d) \quad a = 1, 2, 3, 4$$

( $t = x^4$  gesetzt) vollständig die Bewegung des Körpers. Auch weiter HERGLOTZ' Darstellung folgend, führen wir die 16 Grössen

$$(3) \quad a^\alpha = \frac{\partial x^\alpha}{\partial \xi_a}, \quad b^\alpha = \frac{\partial x^\alpha}{\partial \xi_b}, \quad c^\alpha = \frac{\partial x^\alpha}{\partial \xi_c}, \quad d^\alpha = \frac{\partial x^\alpha}{\partial \xi_d}$$

<sup>1)</sup> G. HERGLOTZ, Über die Mechanik des deformierbaren Körpers vom Standpunkt der Relativitätstheorie, Ann. d. Phys. 36 (1911) p. 493. Vgl. auch M. BORN, Phys. Zeitschr. 12 (1911) p. 569.

<sup>2)</sup> HERGLOTZ bezeichnet diese Grössen mit  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ . Die Ursache, warum wir zum Teil von seiner Bezeichnungsweise abweichen, wird im Folgenden deutlich werden.

(die Grössen  $a_{ij}$  von HERGLOTZ) ein. Wir fragen uns, wie sich diese Grössen bei Koordinatentransformationen verhalten. Führen wir ein gestrichenes Koordinatensystem ein:

$$x^{\alpha'} = x^{\alpha'}(x^1, x^2, x^3, x^4),$$

dann ist

$$dx^{\alpha'} = \sum_{\beta} \frac{\partial x^{\alpha'}}{\partial x^{\beta}} dx^{\beta},$$

$$(4) \quad a^{\alpha'} = \frac{\partial x^{\alpha'}}{\partial \xi_a} = \sum_{\beta} \frac{\partial x^{\alpha'}}{\partial x^{\beta}} a^{\beta},$$

und entsprechendes gilt für  $b^{\alpha}, c^{\alpha}, d^{\alpha}$ . Die Grössen  $a^{\alpha}, b^{\alpha}, c^{\alpha}, d^{\alpha}$  transformieren sich also wie die  $dx^{\alpha}$ , d. h. wie die Komponenten eines kontravarianten Vektors. Diese einfache Transformationseigenschaft der betrachteten Grössen hängt damit zusammen, dass wir die Grössen  $\xi$  für die verschiedenen Punkten der Materie ein für allemal festgestellt denken, und diese Grössen also bei Koordinatentransformationen nicht verändern.

Die Komponenten der gewöhnlichen, dreidimensionalen Geschwindigkeit  $\left(\frac{dx^{\alpha}}{dt}\right)$  sind

$$(5) \quad u = \frac{d^1}{d^4}, \quad v = \frac{d^2}{d^4}, \quad w = \frac{d^3}{d^4}.$$

Die Komponenten des vierdimensionalen Geschwindigkeitsvektors  $\left(\frac{dx^{\alpha}}{ds}\right)$  sind dagegen, wie man leicht einsieht,

$$(6) \quad U^{\alpha} = \frac{d^{\alpha}}{\sqrt{\sum_{\mu\nu} g_{\mu\nu} d^{\mu} d^{\nu}}}.$$

Der prinzipielle Unterschied zwischen einem echten kontravarianten Vektor wie  $U$  und solche wie  $a, b, c, d$  ist hervorzuheben. Beide Arten transformieren sich in derselben Weise bezüglich der Koordinaten  $x^1, x^2, x^3, x^4$ ; ersterer ist aber unabhängig von der Feststellung der Grössen  $\xi_a, \xi_b, \xi_c, \xi_d$ , die letzteren dagegen nicht. An Mangel einer besseren Ausdrucksweise, werden wir auch im folgendem von »echten« und »un-

echten» Vektoren, Tensoren usw. sprechen. Erstere sind Grössen, die unabhängig sind von der Feststellung der  $\xi$ .

Für das folgende haben wir auch diejenigen vier Vektoren  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$ ,  $\bar{d}$  nötig, die die Projektion der Vektoren  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  senkrecht zum Geschwindigkeitsvektor  $U$  sind. Für ihre Komponenten gilt:

$$(7) \quad \bar{a}^\alpha = a^\alpha - U^\alpha \sum_{\mu\nu} g_{\mu\nu} a^\mu U^\nu$$

oder nach (6)

$$(8) \quad \bar{a}^\alpha = a^\alpha - d^\alpha \frac{\sum g_{\mu\nu} a^\mu d^\nu}{\sum g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu}$$

und entsprechendes für  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$ ,  $\bar{d}$ <sup>1)</sup>. Man sieht unmittelbar, dass sämtliche Komponenten des Vektors  $\bar{d}$  null sind:

$$(9) \quad \bar{d}^\alpha = 0.$$

Wir bilden nun weiter die skalaren Produkte der überstrichenen Vektoren mit einander, das heisst die Grössen  $\sum g_{\mu\nu} \bar{a}^\mu \bar{b}^\nu$  usw., und setzen

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1 + 2 e_{aa} = - \sum g_{\mu\nu} \bar{a}^\mu a^\nu \\ 2 e_{bc} = - \sum g_{\mu\nu} \bar{b}^\mu c^\nu, \\ \text{usw.} \end{array} \right.$$

Durch Einführen der Ausdrücke (8) erhalten wir

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1 + 2 e_{aa} = - \sum g_{\mu\nu} a^\mu a^\nu + \frac{(\sum g_{\mu\nu} a^\mu d^\nu)^2}{\sum g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu}, \\ 2 e_{bc} = - \sum g_{\mu\nu} b^\mu c^\nu + \frac{\sum g_{\mu\nu} b^\mu d^\nu \cdot \sum g_{\mu\nu} c^\mu d^\nu}{\sum g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu} \\ \text{usw.} \end{array} \right.$$

Es ist

$$(12) \quad e_{ad} = e_{bd} = e_{cd} = e_{dd} = 0.$$

<sup>1)</sup> Es ist hier und im folgenden nicht nötig besonders anzugeben, über welche Indizes summiert werden soll, denn es gilt der allgemeine Regel, dass die Summation über alle nach dem Summenzeichen in einem Gliede zweimal vorkommenden griechischen Indizes zu erstrecken ist.

Die sechs von null verschiedenen Größen  $e$  sind die von HERGLOTZ benutzten *Ruhdeformationen*. Sie geben an wie die Ruhgestalt eines materiellen Volumelements von seiner Normalgestalt abweicht. Die Größen  $e$  verhalten sich bei Koordinatentransformationen wie Skalare, weil sie sich auf ein festgestelltes  $\xi_a \xi_b \xi_c$ -System beziehen; sie sind also als unechte Skalare zu bezeichnen.

Dass die durch die Gleichungen (10) eingeführten Größen  $e$  die elastische Deformation angeben, sieht man, wenn man den Fall betrachtet, dass Ruhe herrscht und die Komponenten  $g_{\mu\nu}$  des Fundamentaltensors die Werte der speziellen Relativitätstheorie (die *Normalwerte*) haben. Dann ist

$$(13 \text{ a}) \quad d^1 = d^2 = d^3 = 0,$$

$$(13 \text{ b}) \quad \begin{cases} g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1, & g_{44} = +1; \\ g_{\mu\nu} = 0 \text{ für } \mu \neq \nu, \end{cases}$$

und die Gleichungen (11) geben

$$(13 \text{ c}) \quad \begin{cases} 1 + 2e_{aa} = (a^1)^2 + (a^2)^2 + (a^3)^2, \\ 2e_{bc} = b^1c^1 + b^2c^2 + b^3c^3 \\ \text{usw.}, \end{cases}$$

was identisch ist mit den Gleichungen (16) von HERGLOTZ<sup>1)</sup>.

Um die Bedeutung der Größen  $e$  noch näher zu erläutern, betrachten wir den Fall einer unendlich kleinen, homogenen Deformation im Ruhezustand. Wir setzen in Übereinstimmung mit (3)

$$(13 \text{ d}) \quad \begin{cases} x^1 = \xi_a + \delta\xi_a = a^1\xi_a + b^1\xi_b + c^1\xi_c \\ x^2 = \xi_b + \delta\xi_b = a^2\xi_a + b^2\xi_b + c^2\xi_c \\ x^3 = \xi_c + \delta\xi_c = a^3\xi_a + b^3\xi_b + c^3\xi_c \end{cases}$$

und haben also

$$(13 \text{ e}) \quad \begin{cases} \delta\xi_a = (a^1 - 1)\xi_a + & b^1\xi_b + & c^1\xi_c \\ \delta\xi_b = & a^2\xi_a + (b^2 - 1)\xi_b + & c^2\xi_c \\ \delta\xi_c = & a^3\xi_a + & b^3\xi_b + (c^3 - 1)\xi_c \end{cases}$$

<sup>1)</sup> Vgl. auch C. H. MÜLLER und A. TIMPE, Enzykl. d. math. Wiss. IV 23. 6, Gleichungen (36). E. HELLINGER, Enzykl. d. math. Wiss. IV 30. 9, Gleichungen (1).

Bei kleiner Deformation sind also die Grössen

$$(a^1 - 1), b^1, c^1; a^2, (b^2 - 1), c^2; a^3, b^3, (c^3 - 1)$$

kleine Grössen erster Ordnung. Vernachlässigen wir die Grössen zweiter und höherer Ordnung, so geben uns (13 c) und (13 e)

$$(13 \text{ f}) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1 + 2 e_{aa} = 1 + 2 (a^1 - 1) = 1 + 2 \frac{\partial \delta \xi_a}{\partial \xi_a} \\ 2 e_{bc} = c^2 + b^3 = \frac{\partial \delta \xi_b}{\partial \xi_c} + \frac{\bar{\partial} \delta \xi_c}{\partial \xi_b} \\ \text{usw.} \end{array} \right.$$

Die letzten Ausdrücke zeigen, wie die Grössen  $e$  die Deformation im Verhältnis zum Normalzustand darstellen, wenn die Deformation unendlich klein ist. Für endliche Deformation bilden die Grössen  $e$  die natürliche Verallgemeinerung des zunächst für unendlich kleine Deformation eingeführten Begriffs der Deformationsgrösse. — Auch durch Betrachtung des Deformationsellipsoids sieht man die Bedeutung der Grössen  $e$  ein.

## § 2. Das kinetische Potential.

Nach diesen Vorbereitungen können wir uns der in dem HAMILTON'schen Prinzip auftretenden Zustandsfunktion zuwenden. Wir nehmen an, dass ein kinetisches Potential

$$(14) \quad H = \iiint \Phi d\xi_a d\xi_b d\xi_c$$

besteht, dessen Variation unter später näher zu besprechenden Bedingungen verschwindet.  $H$  soll eine skalare Grösse sein (dann ist auch  $\Phi$  ein Skalar, obwohl kein echter), und für den Fall der Ruhe und Normalwerte (13 b) der  $g_{\mu\nu}$  soll  $H$  die Form

$$\iiint \Omega d\xi_a d\xi_b d\xi_c dt$$

eines gewöhnlichen kinetischen Potentials annehmen, wobei  $\Omega$  eine Funktion der Deformationsgrössen  $e$  und der Entropie  $\varepsilon$  pro Normalvolumeneinheit ist, welche Funktion ausserdem explizite von  $\xi_a, \xi_b, \xi_c$  abhängen kann:

$$(15) \quad \Omega = \Omega (\varepsilon, e_{aa}, \dots, \xi_a, \xi_b, \xi_c)$$

(vgl. HERGLOTZ l. c. § 5).  $\Omega$  ist ersichtlich als Funktion von lauter Skalaren auch selber ein (unechter) Skalar.

Für einen bestimmten Punkt  $\xi_a, \xi_b, \xi_c$  der Materie ist nach (3)

$$dt = dx^4 = \frac{\partial x^4}{\partial \xi_d} d\xi_d = d^4 d\xi_d.$$

Um  $\Phi$  zu erhalten, muss also  $\Omega$  mit demjenigen Skalaren multipliziert werden, dessen Wert mit dem Wert von  $d^4$  für Ruhe und Normalwerte (13 b) der  $g_{\mu\nu}$  übereinstimmt. Dieser Skalar ist ersichtlich

$$\sqrt{\sum g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu},$$

und es ist also

$$(16) \quad \Phi = \Omega \sqrt{\sum g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu},$$

$\Omega$  ist, wie gesagt, eine Funktion der Entropie  $\varepsilon$  und der Deformationsgrößen  $e$ . Die Gleichungen (11) zeigen aber, dass die  $e$  in einfacher Weise durch die folgenden Größen  $A$ :

$$(17) \quad \begin{cases} A_{aa} = \sum g_{\mu\nu} a^\mu a^\nu, \\ A_{bc} = \sum g_{\mu\nu} b^\mu c^\nu, \\ \text{usw.} \end{cases}$$

ausgedrückt werden können. Wir können also  $\Omega$  und, weil nach (16)

$$(18) \quad \Phi = \Omega \sqrt{A_{dd}},$$

auch  $\Phi$  als Funktion von

$$\varepsilon, A_{aa}, A_{bc}, \dots, \xi_a, \xi_b, \xi_c$$

auffassen. Schliesslich können wir nach (17) aber auch  $\Phi$  als Funktion von

$$\varepsilon, g_{\mu\nu}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, \xi_a, \xi_b, \xi_c$$

betrachten, und dies werden wir für das folgende tun:

$$(19) \quad \Phi = \Phi (\varepsilon, g_{\mu\nu}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, \xi_a, \xi_b, \xi_c).$$

Weil in dieser Funktion die Argumente  $g_{\mu\nu}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$  nur in den Ver-

bindungen  $A$  der Gleichungen (17) vorkommen, beweist man leicht die folgende Beziehung<sup>1)</sup>:

$$(20) \quad a^r \frac{\partial \Phi}{\partial a^\mu} + b^r \frac{\partial \Phi}{\partial b^\mu} + c^r \frac{\partial \Phi}{\partial c^\mu} + d^r \frac{\partial \Phi}{\partial d^\mu} = \Sigma g_{\alpha\mu} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial g_{\mu r}} + \frac{\partial \Phi}{\partial g_{\nu\mu}} \right).$$

Weil  $g_{\nu\mu} = g_{\mu\nu}$  kann der Ausdruck für  $\Phi$  so geschrieben werden, dass er symmetrisch ist in bezug auf  $g_{\nu\mu}$  und  $g_{\mu\nu}$ . Dann sind die beiden Glieder in der Klammer rechts einander gleich. Die Beziehung (20) wird später für uns Bedeutung haben.

<sup>1</sup> Das kinetische Potential  $H$  kann auch durch ein Integral über die Koordinaten  $x^1, x^2, x^3, x^4$  ausgedrückt werden. Wenn mit  $D$  die Funktionaldeterminante

$$(21) \quad D = \frac{\partial (x^1 x^2 x^3 x^4)}{\partial (\xi_a \xi_b \xi_c \xi_d)} = \begin{vmatrix} a^1 & a^2 & a^3 & a^4 \\ b^1 & b^2 & b^3 & b^4 \\ c^1 & c^2 & c^3 & c^4 \\ d^1 & d^2 & d^3 & d^4 \end{vmatrix}$$

bezeichnet wird, so ist

$$(22) \quad H = \iiint \mathfrak{F} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4,$$

wobei 2)

$$(23) \quad \mathfrak{F} = \frac{\Phi}{D}.$$

<sup>1)</sup>) Für den Beweis beachte man dass

<sup>2)</sup> HERGLOTZ hat an der einen Seite von (23) ein Minuszeichen. Wir vermeiden dies in dem wir unter  $\Omega$  und  $\Phi$  die Größen  $-\Omega$  und  $-\Phi$  von HERGLOTZ verstehen.

Auch  $\mathfrak{F}$  fassen wir als Funktion der Grössen  $\varepsilon, g_{\mu\nu}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, \xi_a, \xi_b, \xi_c$  auf:

$$(24) \quad \mathfrak{F} = \mathfrak{F} (\varepsilon, g_{\mu\nu}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, \xi_a, \xi_b, \xi_c).$$

Weil  $H$  ein Skalar ist, ist die HAMILTON'sche Funktion  $\mathfrak{F}$  auf Grund von (22) eine skalare Dichte. (Ich schliesse mich hier der Terminologie von WEYL an<sup>1)</sup>; Einstein bezeichnete früher Grössen dieser Art als Volumskalare.) Es ist  $\mathfrak{F}$  eine *echte* skalare Dichte, unabhängig von der Feststellung der  $\xi$ .

### § 3. Das Hamiltonsche Prinzip.

Wenn wir das HAMILTON'sche Prinzip in der Form

$$\delta \iiint \mathfrak{F} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = 0$$

schreiben, bezieht sich dasselbe auf nur mechanischen Erscheinungen. Um auch die Gravitationserscheinungen mit zu erfassen, ist die Formel zu erweitern, und da wir uns auf rein phänomenologischen Standpunkt stellen, haben wir nach EINSTEIN einfach zu  $\mathfrak{F}$  ein Glied  $\mathfrak{G}$ , dass sich auf das Gravitationsfeld bezieht, additiv hinzuzufügen<sup>2)</sup>. Die skalare Dichte  $\mathfrak{G}$  ist eine Funktion der Argumente

$$g_{\mu\nu}, \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha}, \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha \partial x^\beta},$$

sie ist unabhängig von den Grössen  $\varepsilon, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, \xi_a, \xi_b, \xi_c$ .

Kommt ein elektromagnetisches Feld vor, tritt auch ein diesbezügliches additives Glied auf. In diesem Abschnitt wollen wir aber elektromagnetische Erscheinungen ausschliessen.

Das Prinzip von HAMILTON kann nun so formuliert werden: *Die Veränderung des Integrals*

$$\begin{aligned} & \iiint \left\{ \mathfrak{F} (\varepsilon, g_{\mu\nu}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, \xi_a, \xi_b, \xi_c) + \right. \\ & \left. + \mathfrak{G} \left( g_{\mu\nu}, \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha}, \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} \right) \right\} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> H. WEYL. Raum-Zeit-Materie.

<sup>2)</sup> A. EINSTEIN, HAMILTON'sches Prinzip und allgemeine Relativitätstheorie, Berl. Ber. 1916 p. 1115 (im folgenden zitiert als HAM. Pr.).

(erstreckt über ein beliebiges vierdimensionales Gebiet) ist gleich null für jede virtuelle Variation der Veränderlichen  $\varepsilon, g_{\mu\nu}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$ , die gewissen materiellen Bedingen genügt und die auf der Grenze des Gebietes verschwindet. Die materiellen Bedingungen betreffen nur die materiellen Zustandvariablen  $\varepsilon, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$ ; die  $g_{\mu\nu}$  dürfen dagegen vollkommen unabhängig von einander und von den übrigen Veränderlichen variiert werden. Was die Variation von  $\varepsilon$  betrifft, ist dieselbe gleich null zu setzen ( $\delta\varepsilon = 0$ ), wenn wir nur reversible, adiabatische (also keine thermodynamische) Prozesse zulassen. Diese Beschränkung wollen wir in diesem Abschnitt machen. Uns interessiert hier vor allem das Resultat, das erhalten wird durch Variation der Größen  $a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$ , und die allgemeinste Variation dieser Größen erhält man dadurch, dass man die Weltpunkte  $\xi_a, \xi_b, \xi_c, \xi_d$  der Materie virtuell verschiebt, indem man ihre Koordinaten  $x^1, x^2, x^3, x^4$  um willkürlichen Beträgen  $\delta x^1, \delta x^2, \delta x^3, \delta x^4$  verändert<sup>1)</sup>. Hierbei behalten die  $g_{\mu\nu}$  ihre Werte als Funktionen von  $x^1, x^2, x^3, x^4$ . Deshalb wird bei dieser Variation  $\delta \mathfrak{G}$  gleich null, und wir haben im obenstehenden Integral nur das erste Glied zu berücksichtigen.

Bezeichnet  $\delta \mathfrak{F}$  die virtuelle Veränderung von  $\mathfrak{F}$  in einem festen Punkt  $x^1, x^2, x^3, x^4$  der vierdimensionalen Welt,  $\Delta \mathfrak{F}$  die Veränderung in einem Weltpunkt  $\xi_a, \xi_b, \xi_c, \xi_d$  der Materie, so ist

$$(25) \quad \delta \mathfrak{F} = \Delta \mathfrak{F} - \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x^\alpha} \delta x^\alpha.$$

Weiter ist nach (3), weil Differentiation und Variation vertauschbar sind,

$$(26) \quad \Delta \mathfrak{F} = \Sigma \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial a^\alpha} \frac{\partial \delta x^\alpha}{\partial \xi_a} + \dots \right) + \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g_{\mu\nu}} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha} \delta x^\alpha.$$

Die drei nicht ausgeschriebenen Glieder in der Klammer werden (hier und im folgenden) aus dem vorstehenden Gliede durch Vertauschen von  $a$  gegen  $b, c, d$  erhalten.

Die Variation von  $H$  gibt also

---

<sup>1)</sup> Siehe H. A. LORENTZ, Amst. Versl. 23 (1915) p. 1073.

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta \iiint \widetilde{\mathfrak{F}} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = \iiint \delta \widetilde{\mathfrak{F}} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = \\ \iiint \left\{ \Sigma \frac{\partial \widetilde{\mathfrak{F}}}{\partial a^\alpha} \frac{\partial \delta x^\alpha}{\partial x^r} a^r + + + + + \Sigma \frac{\partial \widetilde{\mathfrak{F}}}{\partial g_{\mu\nu}} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha} \delta x^\alpha - \right. \\ \left. - \Sigma \frac{\partial \widetilde{\mathfrak{F}}}{\partial x^\alpha} \delta x^\alpha \right\} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4. \end{array} \right.$$

Das erste Glied rechts (und die nicht ausgeschriebenen) integrieren wir partiell. Das Glied kann geschrieben werden:

$$\Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left( \Sigma \frac{\partial \widetilde{\mathfrak{F}}}{\partial a^\alpha} a^r \delta x^\alpha \right) - \Sigma \delta x^\alpha \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \frac{\partial \widetilde{\mathfrak{F}}}{\partial a^\alpha} a^r$$

und bei der Integration lässt sich der erste Teil nach dem GAUSS'schen Satz in ein Oberflächenintegral verwandeln, das null wird, weil die  $\delta x^\alpha$  auf der dreidimensionalen Begrenzungsfläche verschwinden. Wir erhalten also

$$(28) \quad \delta \iiint \widetilde{\mathfrak{F}} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = - \iiint \Sigma \delta x^\alpha \mathfrak{R}_\alpha dx^1 dx^2 dx^3 dx^4,$$

wo

$$(29) \quad \mathfrak{R}_\alpha = \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left( \frac{\partial \widetilde{\mathfrak{F}}}{\partial a^\alpha} a^r + + + \right) - \Sigma \frac{\partial \widetilde{\mathfrak{F}}}{\partial g_{\mu\nu}} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial \widetilde{\mathfrak{F}}}{\partial x^\alpha}.$$

Betrachten wir rein mechanische (und Gravitations- aber keine elektromagnetische) Erscheinungen, ist nach dem HAMILTON'schen Prinzip die linke Seite von (28) gleich null, und weil alle  $\delta x^\alpha$  von einander unabhängig sind, folgt dann aus (28)

$$(30) \quad \mathfrak{R}_\alpha = 0.$$

Die kovariante Vektordichte  $\mathfrak{R}_\alpha$ <sup>1)</sup> stellt die gesamte auf die Materie wirkende ponderomotorische Kraft (= elastische Kraft + Gravitationskraft + Trägheitswiderstand der Materie) dar (vgl. unten). Bei rein mechanischen (einschliesslich Gravitations-) Erscheinungen ist diese Kraft, wie (30) zeigt, gleich null.

<sup>1)</sup> Der Kürze halber sprechen wir von der Vektordichte  $\mathfrak{R}_\alpha$  anstatt von der Vektordichte, deren Komponenten  $\mathfrak{R}_\alpha$  sind.

Den Ausdruck (29) für  $\mathfrak{K}_\alpha$  wollen wir durch Einführen des Spannungs-Energietensors in anderer Weise schreiben. Wir setzen

$$(31) \quad \mathfrak{T}_\alpha = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial a^\alpha} a^\nu + + + + \delta_\alpha^\nu \mathfrak{F},$$

wo  $\delta_\alpha^\nu$  gleich 1 oder 0 ist je nachdem  $\alpha$  und  $\nu$  gleich sind oder nicht, und wir werden bald sehen, dass  $\mathfrak{T}_\alpha^\nu$  den Spannungs-Energietensor der Materie (in Form einer gemischten Tensordichte) darstellt. In dem Ausdruck für  $\mathfrak{T}_\alpha^\nu$  können wir nach (23)  $\mathfrak{F} = \Phi/D$  einführen, und weil

$$(32) \quad \frac{\partial D}{\partial a^\alpha} a^\nu + + + = \delta_\alpha^\nu D$$

erhalten wir

$$(31 \text{ a}) \quad \mathfrak{T}_\alpha^\nu = \frac{1}{D} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial a^\alpha} a^\nu + + + \right),$$

was den Ausdruck (68) von Herglotz entspricht. Noch einen Ausdruck für  $\mathfrak{T}_\mu^\nu$  gibt uns nun die Beziehung (20). Weil die Determinante  $D$  nicht von den  $g_{\mu\nu}$  abhängt, gibt diese Beziehung in Verband mit (23)

$$(33) \quad \mathfrak{T}_\alpha^\nu = \Sigma g_{\alpha\mu} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g_{\mu\nu}} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g_{\nu\mu}} \right).$$

Hieraus sieht man, dass der Ausdruck

$$(34) \quad \mathfrak{T}^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g_{\mu\nu}} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g_{\nu\mu}}$$

den Energietensor in Form einer kontravarianten Tensordichte darstellt, denn es ist bekanntlich

$$(35) \quad \mathfrak{T}_\alpha^\nu = \Sigma g_{\alpha\mu} \mathfrak{T}^{\mu\nu} = \Sigma g^{\mu\nu} \mathfrak{T}_{\alpha\mu}.$$

Aus (34) sieht man auch, dass der Tensor  $\mathfrak{T}^{\mu\nu}$  symmetrisch ist in bezug auf die beiden Indizes  $\mu$  und  $\nu$ .

#### § 4. Der Impuls-Energiesatz für die Materie.

Wenn die Ausdrücke (31) und (34) in (29) eingeführt werden, lautet der Ausdruck für  $\mathfrak{K}_\alpha$

$$(36) \quad \mathfrak{K}_\alpha = \Sigma \frac{\partial \mathfrak{T}_\alpha^\nu}{\partial x^\nu} - \frac{1}{2} \Sigma \mathfrak{T}^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha}.$$

Für rein mechanischen (einschliesslich Gravitations-) Erscheinungen sind alle  $\mathfrak{K}_\alpha$  gleich null, und (36) gibt uns ein System von vier Gleichungen, welche den Impuls-Energiesatz für die Materie Ausdrücken<sup>1)</sup>.

Sind die  $g_{\mu\nu}$  konstant (unabhängig von den Koordinaten  $x^\alpha$ ), so nimmt die Gleichung die Form an:

$$\Sigma \frac{\partial \mathfrak{T}_\alpha^\nu}{\partial x^\nu} = 0,$$

das heisst dann gilt für die Materie allein das Gesetz von der Erhaltung des Impulses und der Energie in seiner gewöhnlichen Form. Sind dagegen die  $g_{\mu\nu}$  abhängig von den Koordinaten, das heisst hat man ein Gravitationsfeld, so gilt das Erhaltungsgesetz nicht mehr in seiner gewöhnlichen Form für die Materie allein; das letzte Glied in (36) drückt den Einfluss des Gravitationsfeldes aus.

Die Formeln, die wir aufgestellt haben, enthalten die vollständigen Gesetze der mechanischen Erscheinungen, allerdings unter der Voraussetzung dass die Funktion  $\mathfrak{F}$  bekannt ist in ihrer Abhängigkeit von den in (24) angegebenen Argumenten.

Unsere Gleichungen lassen auch den Zusammenhang zwischen den Darstellungen von HERGLOTZ (l. c.) und EINSTEIN (Ham. Pr.) deutlich sehen. Unser Ausdruck (31 a) für  $\mathfrak{T}_\alpha^\nu$  stimmt mit dem Ausdruck (68) von HERGLOTZ überein, und von unserem Ausdruck (33) für dieselbe Grösse kann leicht gezeigt werden, dass er mit dem Ausdruck (19) von EINSTEIN übereinstimmt. Dass die beiden Ausdrücke (31 a) und (33) einander gleich sind, folgt, wie oben gezeigt ist, aus der Beziehung (20), die also die Verbindung zwischen den Formeln von HERGLOTZ und EINSTEIN zustandekommt.

Von den entsprechenden Formeln von EINSTEIN weichen unsere Gleichungen äusserlich etwas ab. Die Abweichung hat ihren Grund

<sup>1)</sup> Vgl. A. EINSTEIN, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, Ann. d. Phys. 49 (1916) p. 769, (im folgenden zitiert als »Grundlage«), § 18.

darin, dass EINSTEIN in der zitierten Arbeit das Gravitationsfeld durch die kontravarianten  $g^{\mu\nu}$  darstellt, wogegen wir die kovarianten  $g_{\mu\nu}$  benutzen. Jede Funktion  $\varphi$  der kovarianten  $g_{\mu\nu}$  kann auch als Funktion der kontravarianten  $g^{\mu\nu}$  aufgefasst werden und umgekehrt. Hierbei gilt allgemein<sup>1)</sup>

$$(37) \quad \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial g_{\alpha\beta}} = -g^{\mu\alpha}g^{\nu\beta}, \quad \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial g^{\mu\nu}} = -g_{\alpha\mu}g_{\beta\nu},$$

also

$$\frac{\partial \varphi}{\partial g_{\alpha\beta}} = -\Sigma \frac{\partial \varphi}{\partial g^{\mu\nu}} g^{\mu\alpha}g^{\nu\beta}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial g^{\mu\nu}} = -\Sigma \frac{\partial \varphi}{\partial g_{\alpha\beta}} g_{\alpha\mu}g_{\beta\nu}.$$

Auf Grund hiervon lässt sich (33) wie folgt vervollständigen:

$$(33 \text{ a}) \quad \mathfrak{T}_\alpha^\nu = \Sigma g_{\alpha\mu} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g^{\mu\nu}} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g_{\nu\mu}} \right) = -\Sigma g^{\mu\nu} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g^{\alpha\mu}} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g^{\mu\alpha}} \right).$$

Da weiter für den kovarianten Energietensor  $\mathfrak{T}_{\alpha\mu}$  gilt:

$$(38) \quad \mathfrak{T}_{\alpha\mu} = - \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g^{\alpha\mu}} + \frac{\partial \mathfrak{F}_i}{\partial g^{\mu\alpha}} \right)$$

ist es immer leicht den Übergang von der einen zu der anderen Darstellungsweise vorzunehmen<sup>2)</sup>. Benutzt man die kontravarianten  $g^{\mu\nu}$  erhält man anstatt (36)

$$(36 \text{ a}) \quad \mathfrak{R}_\alpha = \Sigma \frac{\partial \mathfrak{T}_\alpha^\nu}{\partial x^\nu} + \frac{1}{2} \Sigma \mathfrak{T}_{\mu\nu} \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\alpha}.$$

Setzt man auf Grund von (30) diesen Ausdruck gleich null, erhält man die Impuls-Energiegleichung in der Form worin sie EINSTEIN, jedoch auf ganz anderem Wege als wir (vgl. unten) aufstellt [(57) Grundlage, (22) Ham. Pr.].

Wir haben die Gesetze für die mechanischen Vorgänge aus dem HAMILTON'schen Prinzip erhalten, indem wir die  $a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$  variiert haben.

<sup>1)</sup> Siehe zB. A. EINSTEIN Grundlage, Gleichungen (31) u. (32).

<sup>2)</sup> Um weiter vollständige Übereinstimmung mit den entsprechenden Gleichungen von Einstein zu erhalten ist  $2\mathfrak{F} = \mathfrak{M}$  und  $\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial g^{\alpha\mu}} = \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial g^{\mu\alpha}}$  zu setzen.

Aus demselben Prinzip erhält man durch Variation der  $g_{\mu\nu}$  die Grundgleichungen der Gravitation, wie EINSTEIN gezeigt hat (Ham. Pr.). Aus diesen Grundgleichungen lassen sich auch die Impuls-Energiegleichung sowie (34), (38) ableiten. Diese Gleichungen folgen also in zweifacher Weise aus dem HAMILTON'schen Prinzip.

## Zweiter Abschnitt. Über die elektromagnetischen Erscheinungen in ponderablen Körpern.

### § 5. Einleitung.

Auch für die Behandlung der elektromagnetischen Erscheinungen hat das HAMILTON'sche Prinzip in der Relativitätstheorie vielfach Anwendung gefunden<sup>1)</sup>. Jedoch ist hierbei meistens nur das Feld im Vakuum (und die Bewegung der Elektrizität darin) betrachtet worden (BORN, TRESLING, FOKKER, de DONDER), oder wenn das innere der Materie betrachtet wurde, geschah dies in der Absicht eine Theorie der Materie aufzustellen. Rein phänomenologisch hat meines Wissens nur ISHIWARA (l. c.) die elektromagnetischen Vorgänge in wägbaren Körpern auf Grund des HAMILTON'schen Prinzips zu behandeln versucht, während DÄLLENBACH (l. c.) bei der Anwendung des HAMILTON'schen Prinzips von elektronentheoretischen Erwägungen Gebrauch macht. Indessen befriedigen mich nicht die von diesen beiden Autoren erhaltenen Resultate, und ich muss die Einwandfreiheit ihrer Methoden in Frage stellen.

Die elektromagnetischen Feldgleichungen für ponderable Körper sind von MINKOWSKI<sup>2)</sup> in unangefochtener Weise aufgestellt worden, und ihre Verallgemeinerung für die allgemeine Relativitätstheorie wird leicht erhalten in derselben Weise wie EINSTEIN (Grundlage, § 20) es für den leeren Raum gezeigt hat. Vom rein phänomenologischen Standpunkt bleibt deshalb nur übrig einen Ausdruck für die ponderomotorische Kraft in eindeutiger Weise aufzustellen, welche Aufgabe bis jetzt nicht gelöst war. Die Ausdrücke, die MINKOWSKI (l. c.)

<sup>1)</sup> M. BORN, Ann. d. Phys. 28 (1909) p. 571. J. ISHIWARA, Ann. d. Phys. 42 (1913) p. 986. J. TRESLING, Amst. Versl. 25 (1917) p. 844. A. D. FOKKER, Amst. Versl. 25 (1917) p. 1067. H. WEYL, Raum-Zeit-Materie. W. DÄLLENBACH, Ann. d. Phys. 59 (1919) p. 28. TH. de DONDER, Premiers Complements de la Gravifique einsteinienne (Paris 1922).

<sup>2)</sup> H. MINKOWSKI, Gött. Nachr., math.-phys. Kl. 1908 p. 53.

und ABRAHAM<sup>1)</sup> für diese Kraft aufgestellt haben, weichen voneinander ab. Später hat GRAMMEL<sup>2)</sup> die verschiedenen möglichen Kraftausdrücke untersucht, jedoch ohne Anwendung des HAMILTON'schen Prinzips. Es ist meine Meinung, dass dieses Prinzip zwischen den verschiedenen möglichen Kraftansätzen entscheiden kann, und diese Entscheidung zu treffen ist ein Hauptziel dieses Abschnittes.

### § 6. Ableitung der Maxwell'schen Gleichungen.

Wenn nur das elektromagnetische Feld im Vakuum betrachtet wird, ist nach BORN, TRESLING und FOKKER (l. c.) der auf dieses Feld sich beziehende Anteil der HAMILTON'schen Funktion  $\mathfrak{F}$

$$(a) \quad \mathfrak{F}^{(e)} = \frac{1}{4} \sqrt{-g} \sum g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} + \sum \mathfrak{S}^\alpha \varphi_\alpha,$$

wo  $\varphi_\alpha$  das Viererpotential,  $\mathfrak{S}^\alpha$  die Viererstromdichte und

$$(39) \quad F_{\mu\nu} = \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial \varphi'_\nu}{\partial x^\mu}$$

der kovariante Sechervektor des elektromagnetischen Feldes ist, alles in rationale Einheiten.  $g$  ist die Determinante der  $g_{\mu\nu}$ .

Wenn wir nun das Feld in materiellen Körpern betrachten, setzen wir zunächst voraus, dass keine Dissipation von Energie stattfindet, also *kein Leitungsstrom* vorkommt. Dann können wir den obigen Ansatz für  $\mathfrak{F}^{(e)}$  verallgemeinert denken, indem wir annehmen, dass  $\mathfrak{F}^{(e)}$  ausser von  $\varphi_\alpha$ ,  $F_{\alpha\beta}$ ,  $g_{\alpha\beta}$  noch von  $a^\alpha$ ,  $b^\alpha$ ,  $c^\alpha$ ,  $d^\alpha$ ,  $\xi_a$ ,  $\xi_b$ ,  $\xi_c$  abhängt, so dass

$$(40) \quad \mathfrak{F}^{(e)} = \mathfrak{F}^{(e)} (\varphi_\alpha, F_{\alpha\beta}, g_{\alpha\beta}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, \xi_a, \xi_b, \xi_c).$$

$F_{\alpha\beta}$  hat auch hier die durch (39) angegebene Bedeutung<sup>3)</sup>. Eine Abhängigkeit von der Entropie  $\varepsilon$  brauchen wir nicht anzunehmen, weil bei den nun allein zugelassenen reversiblen Prozessen doch  $\delta\varepsilon = 0$  zu setzen ist.

<sup>1)</sup> M. ABRAHAM, Rend. Palermo 28 (1909).

<sup>2)</sup> R. GRAMMEL, Ann. d. Phys. 41 (1913) p. 570.

<sup>3)</sup>  $F_{14}$ ,  $F_{24}$ ,  $F_{34}$  sind die Komponenten der elektrischen Kraft,  $F_{23}$ ,  $F_{31}$ ,  $F_{12}$  die Komponenten der magnetischen Erregung.

Das Variationsprinzip lautet nun

$$(41) \quad \delta \iiint (\mathfrak{F}^{(m)} + \mathfrak{F}^{(e)} + \mathfrak{G}) dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = 0,$$

wo  $\mathfrak{F}^{(m)}$  dieselbe Bedeutung hat wie  $\mathfrak{F}$  im ersten Abschnitt, und  $\mathfrak{G}$  die p. 9 besprochene Grösse ist, so dass

$$\mathfrak{F}^{(m)} = \mathfrak{F}^{(m)} (a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, g_{\alpha\beta}, \xi_a, \xi_b, \xi_c),$$

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{G} \left( g_{\alpha\beta}, \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x^\mu}, \frac{\partial^2 g_{\alpha\beta}}{\partial x^\mu \partial x^\nu} \right).$$

Drei verschiedene Arten von Variation können vorgenommen werden: Variation der  $g_{\alpha\beta}$ , Variation der  $\varphi_\alpha$  und Variation der  $a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$ . Die  $g_{\alpha\beta}$  und die  $\varphi_\alpha$  sind vollkommen unabhängig von einander zu variieren, dagegen ist die Variation der  $a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$  durch Verschiebung der  $\xi$ -Punkte vorzunehmen, wie im ersten Abschnitt, § 3 gezeigt ist. Sämtliche Variationen sollen auf die Begrenzung des Gebietes verschwinden.

Wenn wir nun zunächst die  $\varphi_\alpha$  variieren, so bleiben  $\mathfrak{F}^{(m)}$  und  $\mathfrak{G}$  unverändert und das Variationsprinzip fordert

$$(41 \text{ a}) \quad \iiint \delta \mathfrak{F}^{(e)} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = 0,$$

wobei

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{F}^{(e)} &= \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\mu\nu}} \delta F_{\mu\nu} + \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial \varphi_\mu} \delta \varphi_\mu \\ &= \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\mu\nu}} \left( \frac{\partial \delta \varphi_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial \delta \varphi_\nu}{\partial x^\mu} \right) + \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial \varphi_\mu} \delta \varphi_\mu \\ &= \Sigma \frac{\partial \delta \varphi_\mu}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\nu\mu}} \right) + \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial \varphi_\mu} \delta \varphi_\mu. \\ \delta \mathfrak{F}^{(e)} &= \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \Sigma \delta \varphi_\mu \left( \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\nu\mu}} \right) \\ &\quad + \Sigma \delta \varphi_\mu \left\{ - \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\nu\mu}} \right) + \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial \varphi_\mu} \right\}. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist in (41 a) einzuführen.

Bei der Integration über das Vierdimensionale Gebiet lässt sich das erste Glied nach dem GAUSS'schen Satz in ein Oberflächenintegral verwandeln, das null wird weil die  $\delta\varphi_\mu$  auf der Begrenzung verschwinden. Weil weiter die  $\delta\varphi_\mu$  von einander unabhängig sind, muss es gelten

$$(42) \quad \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\nu\mu}} \right) = \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial \varphi_\mu}.$$

Dies ist das eine Gleichungssystem von MAXWELL, indem

$$(43) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\nu\mu}} = \mathfrak{H}^\mu$$

die kontravariante Sechservektordichte der magnetischen Kraft und elektrischen Erregung ist und

$$(44) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial \varphi_\mu} = \mathfrak{S}^\mu$$

die Viererstromdichte ist. Das zweite Gleichungssystem von MAXWELL ist erfüllt auf Grund der Beziehung (39).

### § 7. Der Ausdruck für die Hamiltonsche Funktion.

Um nun den Ausdruck (a) für  $\mathfrak{F}^{(e)}$  für die Materie zu verallgemeinern, machen wir den allgemeinen Ansatz

$$(45) \quad \mathfrak{F}^{(e)} = \frac{1}{2} \Sigma \mathfrak{N}^{\alpha\beta\gamma\delta} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} + \Sigma \mathfrak{S}^\alpha \varphi_\alpha,$$

wo  $\mathfrak{N}^{\alpha\beta\gamma\delta}$  und  $\mathfrak{S}^\alpha$  von

$$g_{\alpha\beta}, a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, \xi_a, \xi_b, \xi_c$$

abhängen können. Wir erhalten

$$\frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\mu\nu}} = \frac{1}{2} \left( \Sigma \mathfrak{N}^{\mu\nu\gamma\delta} F_{\gamma\delta} + \Sigma \mathfrak{N}^{\alpha\beta\mu\nu} F_{\alpha\beta} \right) = \frac{1}{2} \Sigma (\mathfrak{N}^{\mu\nu\alpha\beta} + \mathfrak{N}^{\alpha\beta\mu\nu}) F_{\alpha\beta}.$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}^{(e)}}{\partial F_{\nu\mu}} = \frac{1}{2} \Sigma (\mathfrak{N}^{\nu\mu\alpha\beta} + \mathfrak{N}^{\alpha\beta\nu\mu}) F_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \Sigma (\mathfrak{N}^{\nu\mu\beta\alpha} + \mathfrak{N}^{\beta\alpha\nu\mu}) F_{\beta\alpha}.$$

Weil  $F_{\beta\alpha} = -F_{\alpha\beta}$ , bekommen wir aus den letzten Gleichungen und (43)

$$(46) \quad \mathfrak{H}^{\mu\nu} = \frac{1}{2} \Sigma (\mathfrak{N}^{\mu\nu\alpha\beta} + \mathfrak{N}^{\alpha\beta\mu\nu} + \mathfrak{N}^{\nu\mu\beta\alpha} + \mathfrak{N}^{\beta\alpha\nu\mu}) F_{\alpha\beta}.$$

Für *isotrope Körper* nehmen wir an, dass im Falle der Ruhe und Normalwerte (13 b) der  $g_{\mu\nu}$  zwischen den Komponenten der beiden Sechervektoren  $H_{\alpha\beta}$  und  $F_{\alpha\beta}$  des elektromagnetischen Feldes ( $\mathfrak{H}^{\mu\nu} = \sqrt{-g} \Sigma g^{\mu\alpha} g^{\nu\beta} H_{\alpha\beta}$ ) die folgenden Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned} H_{14} &= \varepsilon F_{14}, \quad H_{24} = \varepsilon F_{24}, \quad H_{34} = \varepsilon F_{34}, \\ \mu H_{23} &= F_{23}, \quad \mu H_{31} = F_{31}, \quad \mu H_{12} = F_{12}; \end{aligned}$$

es ist also  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante und  $\mu$  die magnetische Permeabilität. Dann kann der Zusammenhang zwischen den kovarianten Sechervektoren  $H_{\alpha\beta}$  und  $F_{\alpha\beta}$  geschrieben werden:

$$(47) \quad \mu H_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta} + (\varepsilon\mu - 1) (F_\alpha U_\beta - F_\beta U_\alpha).$$

wo

$$(48) \quad U_\alpha = \Sigma g_{\alpha\mu} U^\mu.$$

$$(49) \quad F_\alpha = \Sigma F_{\alpha\mu} U^\mu.$$

Die Richtigkeit der Formel (47) folgt daraus, dass sie erstens allgemein kovariant ist und zweitens für Ruhe und Normalwerte (13 b) der  $g_{\mu\nu}$  die oben angegebene Spezialwerte gibt<sup>1)</sup>.

Die Gleichung (47) lautet, wenn die Ausdrücke für  $F_\alpha$ ,  $F_\beta$  eingeführt werden

$$\mu H_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta} + (\varepsilon\mu - 1) \Sigma (F_{\alpha\gamma} U^\gamma U_\beta - F_{\beta\gamma} U^\gamma U_\alpha).$$

Multipliziert man mit  $\sqrt{-g} g^{\alpha\mu} g^{\beta\nu}$ , so ergibt sich

<sup>1)</sup> Gleichung (47) ist identisch mit dem System der folgenden beiden, das aus ihr leicht ableitbar ist:

$$(47 \text{ a}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Sigma H_{\alpha\nu} U^\nu = \varepsilon \Sigma F_{\alpha\nu} U^\nu, \\ F_{\alpha\beta} U_\gamma + F_{\beta\gamma} U_\alpha + F_{\gamma\alpha} U_\beta = \mu (H_{\alpha\beta} U_\gamma + H_{\beta\gamma} U_\alpha + H_{\gamma\alpha} U_\beta) \end{array} \right.$$

Vgl. z.B. H. WEYL, Raum-Zeit-Materie, 4 Aufl. p. 174, Gleichungen (43) u. (46).

$$\begin{aligned} \mu \mathfrak{H}^{\mu\nu} &= \mu \sqrt{-g} \Sigma g^{\alpha\mu} g^{\beta\nu} H_{\alpha\beta} = \\ &= \sqrt{-g} \left( \Sigma F_{\alpha\beta} g^{\alpha\mu} g^{\beta\nu} + (\varepsilon\mu - 1) \{ \Sigma F_{\alpha\gamma} U^\gamma U^\nu g^{\alpha\mu} - \Sigma F_{\beta\gamma} U^\gamma U^\mu g^{\beta\nu} \} \right) \\ (50) \quad \mu \mathfrak{H}^{\mu\nu} &= \sqrt{-g} \left\{ g^{\alpha\mu} g^{\beta\nu} + (\varepsilon\mu - 1) (g^{\alpha\mu} U^\beta U^\nu - U^\alpha U^\mu g^{\beta\nu}) \right\} F_{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

und ein Vergleich mit (46) zeigt, dass wir für den nun betrachteten Fall isotroper Körper haben:

$$(51) \quad \mathfrak{N}^{\alpha\beta\mu\nu} = \sqrt{-g} \left( \frac{1}{2} A g^{\alpha\mu} g^{\beta\nu} + B g^{\alpha\mu} U^\beta U^\nu \right).$$

wo

$$(52) \quad A = \frac{1}{\mu}, \quad B = \frac{\varepsilon\mu - 1}{\mu}.$$

Die Größen  $A$  und  $B$  können entweder Konstanten der Materie, das heißt Funktionen der  $\xi_a$ ,  $\xi_b$ ,  $\xi_c$  allein, sein, oder sie können noch von den  $a^\alpha$ ,  $b^\alpha$ ,  $c^\alpha$ ,  $d^\alpha$  und den  $g_{\mu\nu}$  abhängen. Weil die sich auf (47) stützenden Gleichungen Isotropie voraussetzen, ist es logisch anzunehmen, dass  $\varepsilon$  und  $\mu$  (und also auch  $A$  und  $B$ ) nur von dem Verhältnis zwischen Normalvolumen und Ruhvolumen der Materie (der Kompression) abhängen. Dieses Verhältnis wird von dem unechten Skalar

$$(53) \quad K = \frac{\sqrt{\Sigma g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu}}{\sqrt{-g} D}$$

angegeben (vgl. HERGLOTZ, I. c. § 1). Die Abhängigkeit von  $K$  muss logischerweise eine solche sein, dass für  $K = 0$  (unendliche Verdünnung der Materie)  $\varepsilon = 1$ ,  $\mu = 1$  wird. — Einfacher ist indessen die erstgenannte Annahme, dass  $A$  und  $B$  Konstanten der Materie sind.

Wenn in (51) die Ausdrücke für  $U^\beta$ ,  $U^\nu$  nach (6) eingeführt werden, wird  $\mathfrak{N}^{\alpha\beta\mu\nu}$  eine Funktion der Variablen

$$a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha, g_{\alpha\beta}, \xi_a, \xi_b, \xi_c.$$

Für den ersten Teil rechts in (45), den wir mit  $\tilde{\mathfrak{N}}$  bezeichnen wollen erhalten wir

$$(54) \quad \tilde{\mathfrak{N}} = \frac{1}{2} \sqrt{-g} \Sigma \left( \frac{1}{2} A g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} + B g^{\alpha\gamma} \frac{d^\beta d^\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d^\sigma d^\tau} \right) F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta}.$$

Für anisotope Körper können die Gleichungen (47), (50), (51), (54) nicht gelten. Für solche Körper ist der Ausdruck (51) für  $\mathfrak{N}^{\alpha\beta\mu\nu}$  durch einen komplizierteren zu ersetzen, der aber von denselben Variablen abhängen muss.

Wir haben nun den ersten Teil  $\mathfrak{F}'$  von  $\mathfrak{F}^{(e)}$  in seiner Abhängigkeit von den zu variierenden Variablen untersucht. Zu untersuchen ist noch der zweite Teil  $\mathfrak{F}'' = \Sigma \mathfrak{S}^\alpha \varphi_\alpha$ . Weil kein Leitungsstrom vorkommen darf, ist  $\mathfrak{S}^\alpha$  ein reiner Konvektionsstrom, und die *Elektrizitätsmenge pro Normalvolumeneinheit*, die wir mit  $\varrho_0$  bezeichnen, ist eine Funktion der  $\xi_a, \xi_b, \xi_c$  allein:

$$\varrho_0 = \varrho_0(\xi_a, \xi_b, \xi_c).$$

Als *Ruhdichte der Elektrizität* ist die echte skalare Dichte

$$(55) \quad \mathfrak{E} = \sqrt{-g} \varrho_0 K = \frac{\varrho_0 \sqrt{\Sigma g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu}}{D}$$

zu bezeichnen. Wird diese Grösse mit der Vierergeschwindigkeit  $U^\alpha = \frac{d^\alpha}{\sqrt{\Sigma g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu}}$  multipliziert, erhält man die Konvektionsstromdichte. Es ist also

$$(56) \quad \mathfrak{S}^\alpha = \frac{\varrho_0}{D} d^\alpha.$$

Für  $\mathfrak{F}''$  erhalten wir

$$(57) \quad \mathfrak{F}'' = \frac{\varrho_0}{D} \Sigma d^\alpha \varphi_\alpha,$$

und schliesslich für  $\mathfrak{F}^{(e)} = \mathfrak{F}' + \mathfrak{F}''$

$$(58) \quad \mathfrak{F}^{(e)} = \frac{\sqrt{-g}}{2} \Sigma \left( \frac{1}{2} A g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} + B g^{\alpha\gamma} \frac{d^\beta d^\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d^\sigma d^\tau} \right) F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} + \frac{\varrho_0}{D} \Sigma d^\alpha \varphi_\alpha.$$

Wie (54) setzt auch dieser Ausdruck Isotropie der Materie voraus.

### § 8. Variation durch Verschiebung der materiellen Weltpunkte.

Wir wollen nun das Variationsprinzip benutzen und die  $a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$  variieren. Dabei behalten die  $g_{\mu\nu}$  und die  $\varphi_\alpha$  ihre Werte als Funk-

tionen von  $x^1, x^2, x^3, x^4$ . Der Unterschied von der Behandlung im ersten Abschnitt § 3 ist der, dass nun  $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}^{(m)} + \mathfrak{F}^{(e)}$  auch von  $F_{\alpha\beta}$  und  $\varphi_\alpha$  abhängt, so dass anstatt (26) gilt:

$$\begin{aligned} A\mathfrak{F} = & \Sigma \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial a^\alpha} \frac{\partial \delta x^\alpha}{\partial \xi_a} + \dots \right) + \Sigma \left\{ \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g_{\mu r}} \frac{\partial g_{\mu r}}{\partial x^\alpha} + \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} \frac{\partial F_{\mu r}}{\partial x^\alpha} \right. \\ & \left. + \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \varphi_\mu} \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\alpha} \right\} \delta x^\alpha. \end{aligned}$$

Auf Grund hiervon erhalten wir anstatt den Gleichungen (28), (29), (30) des ersten Abschnittes:

$$(59) \quad \begin{cases} \delta \iiint \mathfrak{F}^{(m)} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = - \iiint \Sigma \delta x^\alpha \mathfrak{R}_\alpha^{(m)} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4, \\ \delta \iiint \mathfrak{F}^{(e)} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = - \iiint \Sigma \delta x^\alpha \mathfrak{R}_\alpha^{(e)} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4. \end{cases}$$

$$(60) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_\alpha^{(m)} + \mathfrak{R}_\alpha^{(e)} = \mathfrak{R}_\alpha = \\ = \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial a^\alpha} a^r + \dots \right) - \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial g_{\mu r}} \frac{\partial g_{\mu r}}{\partial x^\alpha} - \\ - \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} \frac{\partial F_{\mu r}}{\partial x^\alpha} - \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \varphi_\mu} \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x^\alpha} = 0. \end{cases}$$

Hier ist

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} \frac{\partial F_{\mu r}}{\partial x^\alpha} &= \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} \left( \frac{\partial^2 \varphi_\mu}{\partial x^r \partial x^\alpha} - \frac{\partial^2 \varphi_r}{\partial x^\mu \partial x^\alpha} \right) = \Sigma \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{r\mu}} \right) \times \\ \times \frac{\partial^2 \varphi_\mu}{\partial x^r \partial x^\alpha} &= \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left\{ \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{r\mu}} \right) \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\alpha} \right\} = \Sigma \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x^r} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{r\mu}} \right). \end{aligned}$$

Wir formen um indem wir hiervon den folgenden Ausdruck, der null ist, subtrahieren:

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left\{ \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{r\mu}} \right) \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\alpha} \right\} + \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left\{ \varphi_\alpha \frac{\partial}{\partial x^\mu} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{r\mu}} \right) \right\} = \\ = \Sigma \frac{\partial^2}{\partial x^\mu \partial x^r} \left\{ \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{\mu r}} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial F_{r\mu}} \right) \varphi_\alpha \right\} = 0. \end{aligned}$$

Wir erhalten so, wenn wir (39) beachten und etwas umstellen,

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\mu\nu}} \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha} &= \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left\{ \left( \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\nu\mu}} \right) F_{\mu\alpha} \right\} + \\ &+ \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left\{ \varphi_\alpha \frac{\partial}{\partial x^\mu} \left( \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\nu\mu}} - \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\mu\nu}} \right) \right\} - \Sigma \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\nu\mu}} \right). \end{aligned}$$

Die Gleichung (60) lautet, wenn dieser Ausdruck eingeführt wird,

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{\mathcal{R}}_\alpha = \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial a^\alpha} a^\nu + \dots \right) - \Sigma \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial g_{\mu\nu}} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha} - \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\nu\mu}} \right) F_{\mu\alpha} \\ - \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left\{ \varphi_\alpha \frac{\partial}{\partial x^\mu} \left( \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\nu\mu}} - \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\mu\nu}} \right) \right\} - \Sigma \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\alpha} \left\{ \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \varphi_\mu} - \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\mu\nu}} - \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial F_{\nu\mu}} \right) \right\} \\ + \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial x^\alpha} = 0. \end{array} \right.$$

Auf Grund von (42) ist aber das vorletzte Glied links gleich null. Auf Grund von derselben Gleichung kombiniert mit (44) kann in dem vorstehenden Gliede  $\tilde{\mathcal{S}}^\nu$  eingeführt werden, und in dem dritten Gliede  $\tilde{\mathcal{H}}^{\mu\nu}$  auf Grund von (43). Werden noch die Glieder etwas umgestellt, so lautet die Gleichung

$$(62) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{\mathcal{R}}_\alpha = \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial a^\alpha} a^\nu + \dots \right) - \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \Sigma \tilde{\mathcal{H}}^{\mu\nu} F_{\mu\alpha} - \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \tilde{\mathcal{S}}^\nu \varphi_\alpha \\ + \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial x^\alpha} - \Sigma \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial g_{\mu\nu}} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\alpha} = 0. \end{array} \right.$$

Es ist ja

$$(63) \quad \tilde{\delta} = \tilde{\delta}^{(m)} + \tilde{\delta}' + \tilde{\delta}'',$$

und wir wollen zuerst aus allen Gliedern in (62) diejenigen Teile, die sich auf  $\tilde{\delta}''$  beziehen, abspalten. Aus dem Ausdruck (57) für  $\tilde{\delta}''$  folgt wegen (32)

$$(64) \quad \frac{\partial \tilde{\delta}''}{\partial a^\alpha} a^\nu + \dots = \frac{\rho_o}{D} \varphi_\alpha d^\nu - \delta_\alpha^\nu \frac{\rho_o}{D} \Sigma \varphi_\mu d^\mu = \tilde{\mathcal{S}}^\nu \varphi_\alpha - \delta_\alpha^\nu \tilde{\delta}',$$

so dass

$$(65) \quad \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \tilde{\delta}''}{\partial a^\alpha} a^\nu + \dots \right) - \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \tilde{\mathcal{S}}^\nu \varphi_\alpha + \frac{\partial \tilde{\delta}''}{\partial x^\alpha} = 0.$$

Von Gleichung (62) bleibt also übrig

$$(66) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R}_\alpha = \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left\{ \frac{\partial (\mathfrak{F}^{(m)} + \mathfrak{F}')}{\partial a^\alpha} a^r + \dots - \Sigma \mathfrak{F}^{\mu r} F_{\mu\alpha} + \delta_\alpha^r (\mathfrak{F}^{(m)} + \mathfrak{F}') \right\} \\ \qquad \qquad \qquad - \Sigma \frac{\partial (\mathfrak{F}^{(m)} + \mathfrak{F}')}{\partial g_{\mu r}} \frac{\partial g_{\mu r}}{\partial x^\alpha} = 0. \end{array} \right.$$

Im letzten Gliede haben wir  $\mathfrak{F}^{(m)} + \mathfrak{F}'$  anstatt  $\mathfrak{F}$  geschrieben, weil ja  $\mathfrak{F}'$  gar nicht von den  $g_{\mu r}$  abhängt.  $\mathfrak{F}'$  kommt in der Gleichung nun gar nicht mehr vor. Jedoch würde man (66) nicht aus (62) durch einfaches Fortlassen von  $\mathfrak{F}'$  erhalten, wie leicht einzusehen ist.

### § 9. Der elektromagnetische Spannungs-Energietensor.

Im ersten Abschnitt ist gezeigt worden, dass die beiden Ausdrücke

$$\mathfrak{T}_\alpha^r (m) = \frac{\partial \mathfrak{F}^{(m)}}{\partial a^\alpha} a^r + \dots + \delta_\alpha^r \mathfrak{F}^{(m)} \text{ und } \mathfrak{T}_{(m)}^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathfrak{F}^{(m)}}{\partial g_{\mu r}} + \frac{\partial \mathfrak{F}^{(m)}}{\partial g_{\nu r}}$$

den elastischen Spannungs-Energietensor in Form einer gemischten bzw. kontravarianten Tensordichte darstellen. Auf Grund von (66) können wir vermuten, dass die beiden Ausdrücke

$$(67) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial a^\alpha} a^r + \dots - \Sigma \mathfrak{F}^{\mu r} F_{\mu\alpha} + \delta_\alpha^r \mathfrak{F}' \text{ und } \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial g_{\mu r}} + \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial g_{\nu r}}$$

in derselben Weise den elektromagnetischen Spannungs-Energietensor darstellen. Um zu zeigen, dass dieses in der Tat der Fall ist, berechnen wir zunächst die beiden Ausdrücke und zeigen, dass sie denselben Tensor darstellen. Bei der Berechnung von

$$\frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial a^\alpha} a^r + \dots$$

bemerken wir, dass  $\mathfrak{F}'$ , wenn  $A$  und  $B$  Konstanten der Materie sind, gar nicht von  $a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha$  sondern nur von  $d^\alpha$  abhängt. Weiter erhalten wir dann durch Differentiation von (54)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial d^\mu} &= \frac{1}{2} \frac{\sqrt{-g} B}{\Sigma g_{\sigma\tau} d^\sigma d^\tau} \Sigma g^{\alpha\gamma} (d^\delta F_{\alpha\mu} F_{\gamma\delta} + d^\beta F_{\alpha\beta} F_{\gamma\mu}) \\ &- \frac{1}{2} \frac{\sqrt{-g} B}{(\Sigma g_{\sigma\tau} d^\sigma d^\tau)^2} \Sigma g^{\alpha\gamma} d^\beta d^\delta F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \cdot \Sigma (g_{\mu\tau} d^\tau + g_{\sigma\mu} d^\sigma), \end{aligned}$$

$$(68) \quad \frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial d^\mu} = \frac{\sqrt{-g} B}{\Sigma g_{\sigma\tau} d^\sigma d^\tau} \Sigma g^{\alpha\gamma} d^\beta F_{\alpha\beta} F_{\gamma\mu} - \\ - \frac{\sqrt{-g} B}{(\Sigma g_{\sigma\tau} d^\sigma d^\tau)^2} \Sigma g^{\alpha\gamma} d^\beta d^\delta F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \cdot \Sigma g_{\sigma\mu} d^\sigma.$$

Durch Multiplikation mit  $d^\nu$  ergibt sich, als noch (6) und (48) beachtet werden,

$$(69) \quad \frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial d^\mu} d^\nu = \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} U^\beta U^\nu F_{\alpha\beta} F_{\gamma\mu} - \sqrt{-g} B U_\mu U^\nu \Sigma g^{\alpha\gamma} U^\beta U^\delta F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta}.$$

Wir führen einen kovarianten (echten) Vektor  $W_\mu$  ein, indem wir setzen <sup>1)</sup>

$$(70) \quad W_\mu = B \Sigma g^{\alpha\gamma} U^\beta F_{\alpha\beta} F_{\gamma\mu} - B U_\mu \Sigma g^{\alpha\gamma} U^\beta U^\delta F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta},$$

und haben dann

$$(71) \quad \frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial a^\mu} a^\nu + + + = \frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial d^\mu} d^\nu = \sqrt{-g} W_\mu U^\nu.$$

Sind dagegen  $A$  und  $B$  Funktionen von  $K$  (vgl. p. 20), so kommt auf die Rechte Seite von (71) noch hinzu

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial K} \left( \frac{\partial K}{\partial a^\mu} a^\nu + + + \right),$$

was auf Grund von (53) und (32) gleich ist:

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial K} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\Sigma (g_{\mu\tau} d^\tau + g_{\sigma\mu} d^\sigma) d^\nu}{\sqrt{\Sigma g_{\sigma\tau} d^\sigma d^\tau} \sqrt{-g} D} - \delta_\mu^\nu K \right\}$$

und nach (6) und (48) gleich

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial K} K (U_\mu U^\nu - \delta_\mu^\nu)$$

In dem allgemeinen Falle gilt also anstatt (71)

$$(72) \quad \frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial a^\mu} a^\nu + + + = \sqrt{-g} W_\mu U^\nu + \frac{\partial \tilde{\mathcal{S}}'}{\partial K} K (U_\mu U^\nu - \delta_\mu^\nu).$$

<sup>1)</sup> Wird  $W_\mu = (\varepsilon\mu - 1) \Omega_\mu$  gesetzt, ist  $\Omega_\mu$  der schon von Minkowski eingeführte Ruhstrahl [H. Minkowski, l. c. Gleichung (57)]. Vgl. auch W. Pauli, l. c., 35 Gleichung (304).

Wenn wir noch für  $\mathfrak{F}'$  den Ausdruck

$$(73) \quad \mathfrak{F}' = \frac{1}{4} \Sigma \mathfrak{H}^{\alpha\beta} F_{\alpha\beta},$$

der sich leicht durch Vergleich von (50) mit (54) ergibt, einführen, erhalten wir für den ersteren Ausdruck (67)

$$(74) \quad \mathfrak{T}_{\mu}^r(e) = -\Sigma \mathfrak{H}^{\alpha r} F_{\alpha\mu} + \frac{1}{4} \delta_{\mu}^r \Sigma \mathfrak{H}^{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} + [-g W_{\mu} U^r + \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial K} K (U_{\mu} U^r - \delta_{\mu}^r)].$$

Für den leeren Raum ist  $B = 0$ ,  $W_{\mu} = 0$ ,  $K = 0$  und der Ausdruck (74) für  $\mathfrak{T}_{\mu}^r(e)$  geht in den gewöhnlichen Ausdruck für den vierdimensionalen MAXWELL'schen Spannungstensor über.

Das  $K$  enthaltende Glied in (74) gibt einen allseitigen Normalsdruck (Elektro- und Magnetostriktion) von der Grösse

$$(75) \quad p = \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial K}$$

an. Im Falle der Ruhe und Normalwerte (13 b) der  $g_{\mu\nu}$  bekommen wir nämlich für den betrachteten Tensor das folgende Schema:

$$\begin{array}{cccc} -p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Nun wollen wir den zweiten Ausdruck (67) berechnen. Bei der Differentiation von (54) in bezug auf  $g_{\lambda r}$  sind die erstere Gleichung (37) und die folgende Beziehung <sup>1)</sup>:

$$(76) \quad \frac{\partial V-g}{\partial g_{\lambda r}} = \frac{1}{2} V-g g^{\lambda r}$$

zu gebrauchen. Wenn wir zunächst annehmen, dass  $A$  und  $B$  Konstanten der Materie sind, erhalten wir

$$(77) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2 \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial g_{\lambda r}} = V-g \Sigma \left\{ -\frac{1}{2} A (g^{\alpha\lambda} g^{\gamma r} g^{\beta\delta} + g^{\alpha\gamma} g^{\beta\lambda} g^{\delta\tau}) - B \frac{g^{\alpha\lambda} g^{\gamma r} d^{\beta\delta}}{\Sigma g_{\sigma\tau} d^{\sigma} d^{\tau}} \right. \\ \left. - B \frac{g^{\alpha\gamma} d^{\beta\delta}}{(\Sigma g_{\sigma\tau} d^{\sigma} d^{\tau})^2} d^{\lambda} d^{\tau} \right\} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} + \mathfrak{F}' g^{\lambda r} \end{array} \right.$$

<sup>1)</sup> Siehe z.B. A. EINSTEIN, Grundlage. Gleichung (28), woraus sich unsere Gleichung (76) leicht ableiten lässt.

Sind dagegen  $A$  und  $B$  Funktionen von  $K$ , so kommt auf die rechte Seite noch hinzu:

$$2 \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}'}{\partial K} \frac{\partial K}{\partial g_{\lambda r}}$$

In (77) sind die beiden  $A$  enthaltenden Glieder einander gleich. Man erhält, wenn  $\frac{\partial K}{\partial g_{\lambda r}}$  berechnet und der Geschwindigkeitsvektor  $U^\alpha$  eingeführt wird,

$$(78) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2 \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}'}{\partial g_{\lambda r}} = -\sqrt{-g} \Sigma (A g^{\alpha \lambda} g^{\gamma r} g^{\beta \delta} + B g^{\alpha \lambda} g^{\gamma r} U^\beta U^\delta) F_{\alpha \beta} F_{\gamma \delta} \\ \quad - \sqrt{-g} B U^\lambda U^r \Sigma g^{\alpha \gamma} U^\beta U^\delta F_{\alpha \beta} F_{\gamma \delta} + \tilde{\mathfrak{F}}' g^{\lambda r} \\ \quad + \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}'}{\partial K} (U^\lambda U^r - g^{\lambda r}). \end{array} \right.$$

Wir wollen die Ausdrücke (74) und (78) miteinander vergleichen. Wird der erstere Ausdruck mit  $g^{\mu \lambda}$  multipliziert und in denselben  $\mathfrak{H}^{\alpha r}$  aus (50) sowie  $W_\mu$  aus (70) eingeführt, so zeigt der Vergleich mit (78), dass in der Tat

$$(79) \quad \Sigma g^{\mu \lambda} \mathfrak{T}_\mu^r(e) = 2 \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}'}{\partial g_{\lambda r}} = 2 \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}'}{\partial g_{r \lambda}}.$$

Wir haben also

$$(80) \quad \mathfrak{T}^{\lambda r}(e) = 2 \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}'}{\partial g_{\lambda r}} = \left( \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}'}{\partial g_{\lambda r}} + \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}'}{\partial g_{r \lambda}} \right)$$

und die Gleichung (66) lautet schliesslich

$$(81) \quad \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left( \mathfrak{T}_\alpha^r(m) + \mathfrak{T}_\alpha^r(e) \right) - \frac{1}{2} \Sigma \left( \mathfrak{T}^{\mu r}(m) + \mathfrak{T}^{\mu r}(e) \right) \frac{\partial g_{\mu r}}{\partial x^\alpha} = 0.$$

Dieses System von vier Gleichungen drückt ersichtlich den Impuls-Energiesatz für die materiellen (einschl. elektromagnetischen) Erscheinungen aus (vgl. § 4), indem  $\mathfrak{T}_\alpha^r(e)$  der Spannungs-Energietensor für das elektromagnetische Feld ist. Für den leeren Raum fällt dieser Tensor, wie schon p. 26 bemerkt worden ist, mit dem für diesen Fall wohlbekannten 4-dimensionalen MAXWELL'schen Spannungstensor zusammen.

Die Gleichungen (79) und (80) zeigen auch, dass unsere Betrachtungen einen *symmetrischen Spannungs-Energietensor für das elektromagnetische Feld in materiellen Körpern* geben. Beschränkt man sich auf die spezielle Relativitätstheorie, so stimmt der von uns gefundene Tensor mit dem von ABRAHAM in diese Theorie eingeführten überein (vgl. unten § 13).

### § 10. Erweiterung der Gültigkeit des Variationsprinzips.

Bevor wir den Spannungs-Energietensor und die aus ihm folgende ponderomotorische Kraft weiter untersuchen, wollen wir das alle unseren Betrachtungen zu Grunde gelegte Variationsprinzip erweitern. Zu dem Zweck berechnen wir noch besonders die Variation

$$\delta \iiint \mathfrak{F}'' dx^1 dx^2 dx^3 dx^4.$$

$\mathfrak{F}''$  ist eine Funktion nur von  $\varphi_a$ ,  $a^\alpha$ ,  $b^\alpha$ ,  $c^\alpha$ ,  $d^\alpha$  und von den Normalkoordinaten  $\xi$ . Wenn wir zugleich  $\varphi_a$  und  $a^\alpha$ ,  $b^\alpha$ ,  $c^\alpha$ ,  $d^\alpha$  variieren, erhalten wir nach ausgeführter partieller Integration

$$(82) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \iiint \mathfrak{F}'' dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 &= \iiint \left\{ \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}''}{\partial \varphi_r} \delta \varphi_r + \right. \\ &\left. + \left[ -\Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}''}{\partial a^\alpha} a^r + \dots \right) + \Sigma \frac{\partial \mathfrak{F}''}{\partial \varphi_r} \frac{\partial \varphi_r}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial \mathfrak{F}''}{\partial x^\alpha} \right] \delta x^\alpha \right\} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4. \end{aligned} \right.$$

Die hier ausgeführte Variation ist die allgemeinste, die erlaubt ist. Der Ausdruck (57) für  $\mathfrak{F}''$  zeigt dass

$$\frac{\partial \mathfrak{F}''}{\partial \varphi_r} = \Xi^r.$$

wenn

$$\frac{q_0}{D} d^r = \Xi^r$$

gesetzt wird. Dann gilt auch, wie p. 23 gezeigt worden ist, Gleichung (65). Durch Einführen von  $\Xi^r$  und Berücksichtigung der letztgenannten Gleichung erhalten wir aus (82)

$$\begin{aligned} \delta \iiint \mathfrak{F}'' dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 &= \\ &= \iiint \left\{ \Sigma \Xi^r \left[ \delta \varphi_r - \Sigma \left( \frac{\partial \varphi_a}{\partial x^r} - \frac{\partial \varphi_r}{\partial x^\alpha} \right) \delta x^\alpha \right] - \Sigma \frac{\partial \Xi^r}{\partial x^r} \cdot \Sigma \varphi_a \delta x^\alpha \right\} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4. \end{aligned}$$

Das Variationsprinzip (41) kann also mit derselben Allgemeinheit wie früher geschrieben werden:

$$(83) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = \delta \int \int \int \int (\mathfrak{F}^{(m)} + \mathfrak{F}' + \mathfrak{G}) dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 + \\ + \int \int \int \int \left\{ \Sigma \mathfrak{S}^r \left| \delta \varphi_r - \Sigma \left( \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x^r} - \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\alpha} \right) \delta x^\nu \right| - \Sigma \frac{\partial \mathfrak{S}^r}{\partial x^\nu} \cdot \Sigma \varphi_\alpha \delta x^\alpha \right\} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 \end{array} \right.$$

und hier sind die  $g_{\mu\nu}$ , die  $\varphi_\alpha$  und die  $a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$  genau so zu variieren, wie früher gezeigt worden ist. Die so erhaltenen Resultate sind natürlich auch genau die früheren. Variiert man die  $\varphi_\alpha$ , so erhält man die MAXWELL'schen Gleichungen, und aus ihnen folgt

$$(84) \quad \Sigma \frac{\partial \mathfrak{S}^r}{\partial x^r} = 0.$$

Das letzte Glied in der grossen Klammer von (83) kann also fortgelassen werden.

Die Gleichung (83) erlaubt aber eine erweiterte Deutung. Wenn Leitungsströme vorkommen, gelten bekanntlich die MAXWELL'schen Gleichungen in genau unveränderter Form, wenn nur unter  $\mathfrak{S}^\alpha$  die gesamte Viererstromdichte (Leitungsstrom + Konvektionsstrom) verstanden wird. Weiter ist die Annahme berechtigt, dass im Ausdruck für die ponderomotorische Kraft im elektromagnetischen Felde auch nur die gesamte Viererstromdichte eingeht. Dies angenommen, gilt ersichtlich das Hamiltonsche Prinzip in der Form

$$(85) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta \int \int \int \int (\mathfrak{F}^{(m)} + \mathfrak{F}' + \mathfrak{G}) dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 + \\ + \int \int \int \int \Sigma \mathfrak{S}^r (\delta \varphi_r - \Sigma F_{\alpha r} \delta x^\alpha) dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = 0. \end{array} \right.$$

auch wenn Leitungsströme vorkommen,  $\mathfrak{S}^r$  bedeutet dann die gesamte Viererstromdichte.  $F_{\alpha r}$  hat die Bedeutung (39) und die Variationen sind in der p. 17 angegebenen Weise vorzunehmen.

Für den Spannungs-Energietensor gibt das Variationsprinzip (85) die Ausdrücke (74) und (80). Weiter sind aus diesem Prinzip sämtliche Gesetze für das elastische und das elektromagnetische Feld zu erhalten, mit Ausnahme des Ohmschen Gesetzes. Der Vollständigkeit

halber muss also dieses Gesetz besonders hingeschrieben werden. Es lautet <sup>1)</sup>

$$(86) \quad \Xi^\alpha - U^\alpha \Sigma \Xi^\beta U^\gamma g_{\beta\gamma} = -\sigma \sqrt{-g} \Sigma (F_{\beta\gamma} U^\gamma + E_\beta) g^{\alpha\beta}.$$

Hier ist  $\sigma$  das Leitvermögen des Körpers und  $E_\beta$  ein auf  $U^\beta$  senkrechter, kovarianter Vierervektor, der die (»eingeprägte«) elektromotorische Kraft darstellt.  $E_\beta$  erfüllt also die Bedingung

$$(87) \quad \Sigma E_\beta U^\beta = 0.$$

Gegen die Formulierung (85) des Variationsprinzips kann ein formal berechtigter Einwand gemacht werden. Wenn Leitungsströme vorkommen, hat man auch Dissipation der Energie, und dann ist das betrachtete System nicht solchen Bedingungen unterworfen, dass die Entropie pro Normalvolumeneinheit  $\varepsilon$  (vgl. p. 10) unverändert bleibt. Es ist dann auch nicht berechtigt, bei der Variation  $\delta\varepsilon = 0$  zu setzen.

Dieser Einwand trifft jedoch nicht den sachlichen Inhalt der Gleichung (85), was wir leicht einsehen, wenn wir bedenken, wie wir zu dieser Gleichung gekommen sind. Wir haben dieselbe zuerst nur für den Fall aufgestellt, dass *kein* Leitungsstrom vorhanden ist, und dann ist es gewiss erlaubt die Entropie unvariiert zu lassen ( $\delta\varepsilon = 0$ ). Die Gestalt der Gleichung (85) zeigt aber, dass dieselbe auch für den Fall, dass Leitungsströme vorkommen, die richtigen Resultate (MAXWELL'sche Gleichungen, ponderomotorische Kraft, Gravitationsgleichungen) liefert, wenn auch in diesem Falle  $\delta\varepsilon = 0$  gesetzt wird. Wird dagegen  $\varepsilon$  mitvariiert, so ist die Gleichung zu verändern, wie wir im nächsten § sehen werden.

### § 11. Über den Energiesatz und die Variation der Entropie.

Um beurteilen zu können, wie die Entropie zu variiieren ist, haben wir den Energiesatz für die Materie und besonders die JOULE'sche Wärmeentwicklung ins Auge zu fassen.

---

<sup>1)</sup> H. MINKOWSKI, l. c. Gleichung  $\{E\}$ ; MINKOWSKI betrachtet jedoch nur den Fall dass  $E_\beta = 0$ .

Wenn wir setzen [(vgl. (59) und (81)]:

$$(88) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_{\alpha}^{(e)} = \Sigma \frac{\partial \mathfrak{T}_{\alpha}^r(e)}{\partial x^r} - \frac{1}{2} \Sigma \mathfrak{T}^{\mu r}(e) \frac{\partial g_{\mu r}}{\partial x^{\alpha}}, \\ \mathfrak{R}_{\alpha}^{(m)} = \Sigma \frac{\partial \mathfrak{T}_{\alpha}^r(m)}{\partial x^r} - \frac{1}{2} \Sigma \mathfrak{T}^{\mu r}(m) \frac{\partial g_{\mu r}}{\partial x^{\alpha}}, \end{cases}$$

so sind  $\mathfrak{R}_{\alpha}^{(e)}$  und  $\mathfrak{R}_{\alpha}^{(m)}$  kovariante Vektordichten, und es bedeutet  $\mathfrak{R}_{\alpha}^{(e)}$  die ponderomotorische Kraft des elektromagnetischen Feldes,  $\mathfrak{R}_{\alpha}^{(m)}$  die Trägheitskraft (nebst der elastischen Kraft) der Materie. ( $\mathfrak{R}_{\alpha}^{(m)}$  ist die Grösse  $\mathfrak{R}_{\alpha}$  des ersten Abschnittes). Nach (81) ist

$$(89) \quad \mathfrak{R}_{\alpha}^{(m)} + \mathfrak{R}_{\alpha}^{(e)} = 0.$$

und dies gilt, wie ersichtlich, auch wenn ein Gravitationsfeld vorhanden ist.

Die letzte Gleichung gibt auch

$$(90) \quad \Sigma \mathfrak{R}_{\alpha}^{(m)} U^{\alpha} + \Sigma \mathfrak{R}_{\alpha}^{(e)} U^{\alpha} = 0.$$

Wenn die früher gefundenen Ausdrücke für  $\mathfrak{T}_{\alpha}^r(e)$  und  $\mathfrak{T}^{\mu r}(e)$  in der ersten Gleichung (88) eingeführt werden, wird  $\mathfrak{R}_{\alpha}^{(e)}$  durch die Feldgrössen und ihren Ableitungen ausgedrückt, und man erhält so auch für  $\Sigma \mathfrak{R}_{\alpha}^{(e)} U^{\alpha}$  einen Ausdruck in den Feldgrössen. Später werden wir für die Berechnung dieses Ausdruckes einen einfacheren Weg finden. Nun wollen wir aber das Resultat vorausgreifen; es lautet:

$$(91) \quad \Sigma \mathfrak{R}_{\alpha}^{(e)} U^{\alpha} = \Sigma \mathfrak{E}^{\beta} F_{\alpha\beta} U^{\alpha}.$$

Für jeden Punkt der Materie ist ja (vgl. p. 3)

$$U^{\alpha} = \frac{dx^{\alpha}}{ds}.$$

Multiplizieren wir Gleichung (91) mit  $\frac{ds}{dt}$ , wo  $t = x^4$  und also

$$(92) \quad \frac{ds}{dt} = \frac{\sqrt{\Sigma g_{\mu\nu} dx^{\mu} dx^{\nu}}}{d^4} = \frac{1}{U},$$

erhalten wir

$$(93) \quad \mathfrak{R}_1^{(e)} \frac{dx^1}{dt} + \mathfrak{R}_2^{(e)} \frac{dx^2}{dt} + \mathfrak{R}_3^{(e)} \frac{dx^3}{dt} + \mathfrak{R}_4^{(e)} = \Sigma \Xi^\beta F_{\alpha\beta} \frac{dx^\alpha}{dt}$$

Nun besagt das JOULE'sche Gesetz<sup>1)</sup>, dass die pro Zeit- und Volumeneinheit entwickelte Wärmemänge  $Q$  den Betrag hat:

$$(94) \quad Q = \Sigma \Xi^\beta \left( F_{\beta\alpha} \frac{dx^\alpha}{dt} + E_\beta \frac{ds}{dt} \right).$$

Aus (93) folgt also

$$(95) \quad \mathfrak{R}_4^{(e)} = - \left( \mathfrak{R}_1^{(e)} \frac{dx^1}{dt} + \mathfrak{R}_2^{(e)} \frac{dx^2}{dt} + \mathfrak{R}_3^{(e)} \frac{dx^3}{dt} \right) - Q + \Sigma \Xi^\beta E_\beta \frac{ds}{dt}.$$

Kombiniert mit

$$\mathfrak{R}_4^{(e)} = \Sigma \frac{\partial \mathfrak{D}_4^{(e)}}{\partial x^\nu} - \frac{1}{2} \Sigma \mathfrak{D}_{(e)}^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial t}$$

drückt Gleichung (95) den Energiesatz für das elektromagnetische Feld aus. Das letzte Glied gibt den Energiezufuhr durch Arbeit der elektromotorischen Kraft an. Weil nach (89)  $\mathfrak{R}_4^{(e)} = -\mathfrak{R}_4^{(m)}$ , kann die Gleichung auch mit der Energiegleichung für das elastische Feld kombiniert werden.

Die Wärmeentwicklung kann nun auch in Zusammenhang mit der Entropie  $\varepsilon$  pro Normalvolumeneinheit gebracht werden. Für die pro Zeit- und Volumeneinheit zugeführte Wärme gilt nämlich allgemein [vgl. HERGLOTZ, l. c. Gleichung (72)].

$$(96) \quad Q = \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_d} \frac{1}{d^4} = \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt}.$$

Wenn wir auch nun Wärmeleitung ausschliessen und voraussetzen, dass die JOULE'sche Wärme die einzige Wärmezufuhr ist, hat  $Q$  in (94) und (96) dieselbe Bedeutung, und die beiden Ausdrücke für diese Grösse können einander gleich gesetzt werden. Wenn wir noch mit  $\frac{dt}{ds}$  multiplizieren und (92) beachten, erhalten wir

$$(97) \quad \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_d} \frac{1}{\sqrt{\Sigma g_{\mu\nu} d^\mu d^\nu}} = \Sigma \Xi^\beta \left( F_{\beta\alpha} U^\alpha + E_\beta \right).$$

<sup>1)</sup> M. ABRAHAM, l. c. § 12; Phys. Zeitschr. 10 (1909) p. 737, Gleichung (14); vgl. auch zB. M. v. LAUE, Das Relativitätsprinzip oder W. PAULI JR., l. c., 35.

oder

$$(98) \quad \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{ds} = \Sigma \Xi^\beta (F_{\beta\alpha} U^\alpha + E_\beta).$$

Die beiden Seiten der Gleichungen (97) und (98) sind echte skalare Dichten. Dagegen ist  $Q$  keine skalare Dichte.

Weil  $\Sigma U_\alpha U^\alpha = \Sigma U_\alpha \frac{dx^\alpha}{ds} = 1$ , kann Gleichung (98) auch geschrieben werden:

$$(98 \text{ a}) \quad \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{ds} = \Sigma \Xi^\beta (F_{\beta\alpha} + E_\beta U_\alpha) \frac{dx^\alpha}{ds}.$$

Diese Gleichung zeigt, dass wir die Variation der Entropie  $\varepsilon$  und der Koordinaten  $x^\alpha$  die Bedingung

$$(99) \quad \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}}{\partial \varepsilon} \delta\varepsilon - \Sigma \Xi^r (F_{r\alpha} + E_r U_\alpha) \delta x^\alpha = 0,$$

aufzulegen haben. Integrieren wir die Bedingungsgleichung über ein vierdimensionales Gebiet, so erhalten wir

$$\iiint \int \frac{\partial \tilde{\mathfrak{F}}}{\partial \varepsilon} \delta\varepsilon dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 - \iiint \int \Sigma \Xi^r (F_{r\alpha} + E_r U_\alpha) \delta x^\alpha dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = 0.$$

Das erstere Glied hier drückt denjenigen Teil von

$$\delta \iiint \int \tilde{\mathfrak{F}} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4$$

aus, der sich auf die Variation von  $\varepsilon$  bezieht und den wir beim Ableiten von (85) nicht berücksichtigt haben, weil wir damals  $\delta\varepsilon = 0$  setzten. Berücksichtigen wir nun auch die Variation von  $\varepsilon$ , so gibt (85) kombiniert mit der letzten Gleichung,

$$(100) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta \iiint \int (\tilde{\mathfrak{F}}^{(m)} + \tilde{\mathfrak{F}}' + \mathfrak{G}) dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 + \\ + \iiint \int \Sigma \Xi^r (\delta q_r - E_r U_\alpha) \delta x^\alpha dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = 0. \end{array} \right.$$

Zu bemerken ist, dass nicht nur  $\tilde{\mathfrak{F}}^{(m)}$  sondern auch  $\tilde{\mathfrak{F}}'$  von  $\varepsilon$  abhängen kann, indem Dielektrizitätskonstante und magnetische Permeabilität von dem thermischen Zustand abhängen können.

Das Resultat unserer Betrachtungen ist kurz zusammengefasst das folgende: *In der Gestalt (100) gilt das Variationsprinzip, wenn die Variation von  $\varepsilon$  gemäss der Bedingung (99) vorgenommen wird. Wird dagegen*

$\delta\varepsilon = 0$  gesetzt und werden doch die  $\delta x^\mu$  als von einander unabhängig angesehen, so sind die früheren Formen des Prinzips zu benutzen. Von diesen gibt dann (85), auch wenn Leitungsströme vorkommen, die richtigen Feldgleichungen und die richtige ponderomotorische Kraft.

### § 12. Berechnung der ponderomotorischen Kraft.

Uns bleibt noch übrig die ponderomotorische Kraft im elektromagnetischen Felde zu berechnen und die noch unbewiesene Beziehung (91) zu beweisen. Zu dem Zweck wollen wir die Variation

$$\delta \iiint \mathfrak{J}' dx^1 dx^2 dx^3$$

bei einer Verschiebung der  $\xi$ -Punkte noch besonders auswerten. Wir variieren also die  $a^\alpha, b^\alpha, c^\alpha, d^\alpha$ , so wie in §§ 3 u. 8 gezeigt worden ist, und erhalten aus (54) zunächst

$$(101) \quad \delta \mathfrak{J}' = \frac{1}{2} \nabla g \Sigma \left\{ \frac{1}{2} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} \delta A + g^{\alpha\gamma} \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} \delta B + B g^{\alpha\gamma} \delta \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} \right\} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta}.$$

Der Einfachheit halber betrachten wir nur den Fall, dass  $A$  und  $B$  Konstanten der Materie (also unabhängig vom Deformationszustande und thermischen Zustände) sind<sup>1)</sup>. Dann ist auch

$$(102) \quad \frac{\partial \mathfrak{J}'}{\partial \varepsilon} = 0,$$

und die Entropie  $\varepsilon$  braucht nicht variiert zu werden. Weiter ist dann

$$(103) \quad \delta A = -\Sigma \frac{\partial A}{\partial x^\mu} \delta x^\mu, \quad \delta B = -\Sigma \frac{\partial B}{\partial x^\mu} \delta x^\mu.$$

Allgemein ist [vgl. Gleichung (25)]

$$(104) \quad \delta \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} = \Delta \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} - \Sigma \delta x^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau},$$

wo das Zeichen  $\Delta$  wie in § 3 die virtuelle Veränderung in einem mitgeführten Punkte bezeichnet. Die Variation ist auch sonst in ähnlicher Weise wie p. 10 vorzunehmen, und wir bekommen wegen (3)

<sup>1)</sup> Es würde keinerlei Schwierigkeiten mit sich bringen, diese Einschränkung aufzuheben.

$$(105) \quad \begin{aligned} A \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} &= \Sigma \frac{\partial}{\partial d^\mu} \left( \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} \right) \frac{\partial \delta x^\mu}{\partial x^\alpha} + \Sigma \frac{\partial}{\partial g_{\sigma\tau}} \left( \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} \right) \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial x^\mu} \delta x^\mu \\ A \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} &= \Sigma \frac{\partial}{\partial d^\mu} \left( \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} \right) \frac{\partial \delta x^\mu}{\partial x^\alpha} d^\alpha - \Sigma \frac{d\beta d\delta d\sigma d\tau}{(\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau)^2} \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial x^\mu} \delta x^\mu. \end{aligned}$$

Diesen Ausdruck haben wir in (104), und den so erhaltenen Ausdruck in das letzte Glied im Klammer von (101) einzuführen. Dabei beachten wir dass

$$\frac{1}{2} \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \frac{\partial}{\partial d^\mu} \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} = \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial d^\mu}$$

wegen der über  $A$  und  $B$  gemachten Annahme, und erhalten so

$$(106) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \mathfrak{F}' &= -\frac{1}{2} \sqrt{-g} \Sigma \left( \frac{1}{2} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} \frac{\partial A}{\partial x^\mu} + g^{\alpha\gamma} \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} \frac{\partial B}{\partial x^\mu} \right) F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \delta x^\mu \\ &\quad + \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial d^\mu} \frac{\partial \delta x^\mu}{\partial x^\alpha} d^\alpha - \frac{1}{2} \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \left[ \frac{d\beta d\delta d\sigma d\tau}{(\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau)^2} \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial x^\mu} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} \right] \delta x^\mu. \end{aligned} \right.$$

Wir multiplizieren mit  $dx^1 dx^2 dx^3 dx^4$  und integrieren über ein vierdimensionales Gebiet. Wird noch das Glied mit  $\frac{\partial \delta x^\mu}{\partial x^\alpha}$  partiell integriert, so erhalten wir

$$(107) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \iiint \mathfrak{F}' dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 &= \iiint \Sigma \delta x^\mu \left\{ -\frac{1}{2} \sqrt{-g} \left( \quad \right) F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial d^\mu} d^\mu \right) - \frac{1}{2} \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \left[ \quad \right] \right\} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4. \end{aligned} \right.$$

Die nicht ausgeschriebene Ausdrücke in der runden und der eckigen Klammer sind genau dieselben wie in der gleichen Klammer der vorigen Gleichung. Wir wollen nun überall vermittels (6) den vierdimensionalen Geschwindigkeitsvektor einführen. Für das letzte Glied in der eckigen Klammer erhalten wir dann

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} = \frac{\partial}{\partial x^\mu} U^\beta U^\delta$$

und bekommen

$$(108) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{d\beta d\delta}{\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau} = \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\mu} U^\beta \frac{\partial U^\nu}{\partial x^\mu} \\ = \sqrt{-g} \Sigma V_\nu \frac{\partial U^\nu}{\partial x^\mu} \end{array} \right.$$

indem wir

$$(109) \quad V_\nu = B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\nu} U^\beta$$

setzen.  $V_\nu$  ist, wie ersichtlich, ein echter kovarianter Vektor. Führen wir noch die Projektion von  $V_\nu$  senkrecht zum Geschwindigkeitsvektor ein, indem wir setzen

$$(110) \quad W_\nu = V_\nu - U_\nu \Sigma V_\delta U^\delta,$$

so ist  $W_\nu$ , wie leicht ersichtlich, der schon durch Gleichung (70) definierte Vektor. Weil  $\Sigma U_\nu U^\nu = 1$ , hat man

$$(111) \quad \Sigma W_\nu U^\nu = 0.$$

Wir betrachten nun das erste Glied in der eckigen Klammer von (106) und (107) und bekommen zunächst

$$\frac{d\beta d\delta d\sigma d\tau}{(\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau)^2} \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial x^\mu} = U^\beta U^\delta U^\sigma U^\tau \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial x^\mu}.$$

Weil  $\Sigma U^\sigma U^\tau g_{\sigma\tau} = \Sigma U_\tau U^\tau = 1$ , erhält man durch Differentiation

$$\Sigma \frac{\partial U^\sigma}{\partial x^\mu} U^\tau g_{\sigma\tau} + \Sigma U^\sigma \frac{\partial U^\tau}{\partial x^\mu} g_{\sigma\tau} + \Sigma U^\sigma U^\tau \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial x^\mu} = 0,$$

$$(112) \quad \Sigma U^\sigma U^\tau \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial x^\mu} = -2 \Sigma U_\nu \frac{\partial U^\nu}{\partial x^\mu}.$$

Durch Einführen dieses Ausdrückes bekommen wir, wenn wir noch (109) berücksichtigen

$$(113) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \frac{d\beta d\delta d\sigma d\tau}{(\Sigma g_{\sigma\tau} d\sigma d\tau)^2} \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial x^\mu} \\ = -\sqrt{-g} \Sigma V_\delta U^\delta \Sigma U_\nu \frac{\partial U^\nu}{\partial x^\mu}. \end{array} \right.$$

Wir addieren die Gleichungen (113) und (108) und führen nach (110) den Vektor  $W_\nu$  ein. Wir erhalten so

$$(114) \frac{1}{2} \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \left[ \quad \right] = \sqrt{-g} \Sigma W_r \frac{\partial U^r}{\partial x^\mu} = -\sqrt{-g} \Sigma U^r \frac{\partial W}{\partial x^\mu}.$$

Der letzte Ausdruck wird aus dem vorigen durch Berücksichtigung von (111) erhalten. Hiermit haben wir das Glied mit dem eckigen Klammer in (106) und (107) in der gewünschten Form gebracht.

Nun betrachten wir noch das mittelste Glied rechts in (107). Weil in unserem Falle  $\mathfrak{F}'$  nur von  $d^\mu$  aber nicht von  $a^\mu, b^\mu, c^\mu$  abhängt, ist nach Gleichung (71)

$$\frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial d^\mu} d^\nu = \sqrt{-g} W_\mu U^\nu.$$

Diese Gleichung und (114) geben zusammen

$$(115) \quad \begin{aligned} & \left| \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial d^\mu} d^\nu \right) + \frac{1}{2} \sqrt{-g} B \Sigma g^{\alpha\gamma} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \left[ \quad \right] \right. \\ &= \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left( \sqrt{-g} W_\mu U^\nu \right) - \sqrt{-g} \Sigma U^\nu \frac{\partial W_r}{\partial x^\mu} \\ &= \sqrt{-g} \Sigma U^\nu \left( \frac{\partial W_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial W_\nu}{\partial x^\mu} \right) + W_\mu \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \sqrt{-g} U^\nu. \end{aligned}$$

Den letzten Ausdruck führen wir in (107) ein und erhalten

$$(116) \quad \delta \iiint \mathfrak{F}' dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = - \iiint \Sigma \delta x^\mu \mathfrak{R}'_\mu dx^1 dx^2 dx^3 dx^4,$$

wo

$$(117) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}'_\mu = \frac{1}{2} \sqrt{-g} \Sigma \left( \frac{1}{2} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} \frac{\partial A}{\partial x^\mu} + g^{\alpha\gamma} U^\beta U^\delta \frac{\partial B}{\partial x^\mu} \right) F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} \\ + \sqrt{-g} \Sigma U^\nu \left( \frac{\partial W_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial W_\nu}{\partial x^\mu} \right) + W_\mu \Sigma \frac{\partial}{\partial x^\nu} \sqrt{-g} U^\nu. \end{cases}$$

Das Variationsprinzip (85) gibt uns nun unmittelbar die ponderomotorische Kraft des elektromagnetischen Feldes. Wir erhalten, weil wir die  $\varphi_\nu$  und die  $g_{\mu\nu}$  nicht variieren,

$$\delta \iiint \int \mathfrak{F}^{(m)} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 - \iiint \int \Sigma \delta x^\mu (\Sigma \Xi^\nu F_{\mu\nu} + \mathfrak{R}'_\mu) dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = 0,$$

und ein Vergleich mit (59) zeigt dass

$$(118) \quad \mathfrak{R}_\mu^{(e)} = \Sigma \Xi^\nu F_{\mu\nu} + \mathfrak{R}'_\mu$$

die ponderomotorische Kraft des elektromagnetischen Feldes darstellt. Den Ausdruck für  $\mathfrak{R}_\mu^{(e)}$  wollen wir noch etwas anders schreiben, indem wir in dem ersten Gliede rechts in (117)  $A$  und  $B$  durch  $\varepsilon$  und  $\mu$  ausdrücken. Nach (52) ist

$$A = \frac{1}{\mu}, \quad B = \varepsilon - \frac{1}{\mu},$$

und wir erhalten

$$(119) \quad \Sigma \left( \frac{1}{2} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} \frac{\partial A}{\partial x^\mu} + g^{\alpha\gamma} U^\beta U^\delta \frac{\partial B}{\partial x^\mu} \right) F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} = -\Phi \frac{\partial \varepsilon}{\partial x^\mu} - \Psi \frac{\partial \mu}{\partial x^\mu},$$

wo

$$(120) \quad \Phi = -\Sigma g^{\alpha\gamma} U^\beta U^\delta F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta},$$

$$(121) \quad \Psi = \frac{1}{\mu^2} \Sigma \left( \frac{1}{2} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} - g^{\alpha\gamma} U^\beta U^\delta \right) F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta}.$$

Die Grössen  $\Phi$  und  $\Psi$  sind, wie ersichtlich, echte Skalare<sup>1)</sup>, und für Ruhe und Normalwerte (13 b) der  $g_{\mu\nu}$  hat man

$$(120 \text{ a}) \quad \Phi = F_{14}^2 + F_{24}^2 + F_{34}^2.$$

$$(121 \text{ a}) \quad \Psi = \frac{1}{\mu^2} (F_{12}^2 + F_{23}^2 + F_{31}^2) = H_{12}^2 + H_{23}^2 + H_{31}^2.$$

<sup>1)</sup> Für die Grössen  $\Phi$  und  $\Psi$  lassen sich noch leicht die folgenden Ausdrücke ableiten:

$$(120 \text{ b}) \quad \Phi = -\Sigma g^{\alpha\gamma} F_\alpha F_\gamma = -\Sigma F_\alpha F^\alpha,$$

$$(121 \text{ b}) \quad \Psi = \frac{1}{6} \Sigma (H_{\alpha\beta} U_\gamma^\beta + H_{\beta\gamma} U_\alpha^\beta + H_{\gamma\alpha} U_\beta^\alpha) (H^{\alpha\beta} U^\gamma + H^{\beta\gamma} U^\alpha + H^{\gamma\alpha} U^\beta),$$

wo  $F_\alpha$ ,  $H_{\alpha\beta}$ , die p. 19 betrachteten Grössen sind.  $F_\alpha$  ist die von MINKOWSKI eingeführte *elektrische Ruhkraft*. In der speziellen Relativitätstheorie ist  $H_{\alpha\beta} U_\gamma^\beta + H_{\beta\gamma} U_\alpha^\beta + H_{\gamma\alpha} U_\beta^\alpha$  die  $\delta$ -Komponente ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  sämtlich einander ungleich) eines Viervektors, den MINKOWSKI *magnetische Ruhkraft* nennt.

Der Ausdruck für die ponderomotorische Kraft des elektromagnetischen Feldes lautet nun schliesslich:

$$(122) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{R}_{\mu}^{(e)} &= \Sigma \mathfrak{S}^r F_{\mu r} - \frac{1}{2} \sqrt{-g} \left( \Phi \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \psi \frac{\partial \mu}{\partial x^u} \right) - \\ &\quad + \sqrt{-g} \Sigma U^r \left( \frac{\partial W_{\mu}}{\partial x^r} - \frac{\partial W_{\nu}}{\partial x^{\mu}} \right) - W_{\mu} \Sigma \frac{\partial}{\partial x^r} \sqrt{-g} U^r. \end{aligned} \right.$$

Dies ist wohl die anschaulichste Form, in welcher der Ausdruck für  $\mathfrak{R}_{\mu}^{(e)}$  geschrieben werden kann. Die ponderomotorische Kraft ist hier in Teile gespaltet, deren jeder für sich eine kovariante Vektordichte darstellt <sup>1)</sup>.

Wir wollen den gefundenen Ausdruck zuerst gebrauchen um  $\Sigma \mathfrak{R}_{\mu}^{(e)} U^{\mu}$  zu berechnen, welche Grösse wir ja für die Betrachtungen in § 11 nötig hatten. Weil  $\varepsilon$  und  $\mu$  Konstanten der Materie sind, gilt

$$(123) \quad \Sigma \frac{\partial \varepsilon}{\partial x^{\mu}} U^{\mu} = 0, \quad \Sigma \frac{\partial \mu}{\partial x^{\mu}} U^{\mu} = 0.$$

Weiter ist

$$\Sigma U^{\mu} U^{\nu} \left( \frac{\partial W_{\mu}}{\partial x^{\nu}} - \frac{\partial W_{\nu}}{\partial x^{\mu}} \right) = 0,$$

und auf Grund von (111) gibt auch das letzte Glied rechts in (122) bei Multiplikation mit  $U^{\mu}$  und Summation über Index  $\mu$  das Resultat null. Wir bekommen also

$$(91) \quad \Sigma \mathfrak{R}_{\mu}^{(e)} U^{\mu} = \Sigma U^{\mu} \mathfrak{S}^r F_{\mu r},$$

wie schon p. 31 erwähnt ist. Die jetzige Berechnung von  $\Sigma \mathfrak{R}_{\mu}^{(e)} U^{\mu}$  bezieht sich nur auf den Fall, dass  $\varepsilon$  und  $\mu$  Konstanten der Materie sind; es ist aber leicht zu zeigen, dass die Beziehung (91) gültig bleibt auch wenn  $\varepsilon$  und  $\mu$  von dem Kompressionszustande der Materie abhängen.

### § 13. Vergleich mit dem Kraftausdruck von Abraham.

Unser Ausdruck für die ponderomotorische Kraft ergibt sich, wie wir schon in § 9 gezeigt haben, gemäss der ersten Gleichung (88) aus

<sup>1)</sup> Um dies einzusehen, siehe z.B. H. WEYL, I. c. 4 Aufl. p. 95 Gleichungen (21) u. (22), p. 99 Gleichung (30).

einem *symmetrischen* Spannungs-Energietensor  $\mathfrak{I}^{\mu\nu}(e)$  [Gleichung (80)]. Deshalb kann unser Ausdruck für  $\mathfrak{K}_\mu^{(e)}$  nicht mit dem von MINKOWSKI aufgestellten Kraftausdruck, welchem ein nichtsymmetrischer Spannungs-Energietensor zugrunde liegt, übereinstimmen [vgl. H. MINKOWSKI, l. c. Gleichungen (73) bis (75)]. Dagegen stimmt unser Kraftausdruck mit dem von ABRAHAM eingeführten überein. Um dies zu zeigen kleiden wir den Ausdruck (122) seinen vierdimensionalen Gewand ab und schreiben ihn mit den Zeichen der gewöhnlichen, dreidimensionalen Vektoranalysis<sup>1)</sup>.

Wir führen die dreidimensionale Geschwindigkeit  $w$  der Materie ein. Es ist (vgl. p. 3)

$$(124) \quad U^\mu = w^\mu U^4, \quad \mu = 1, 2, 3.$$

Weiter fassen wir die räumlichen Komponenten von  $W_\mu$  zu einem dreidimensionalen Vektor  $W$  zusammen. Dann haben wir auf Grund von (111)

$$(125) \quad -W_4 = w W,$$

wo  $w W$  das skalare Produkt der beiden dreidimensionalen Vektoren bedeutet.  $U^4$  und  $\sqrt{-g}$  behandeln wir als dreidimensionale Skalare in dem euklidisch gedachten Raum.

Von der ponderomotorischen Kraft  $\mathfrak{K}_\mu^{(e)}$  interessiert uns nun besonders der Anteil  $\mathfrak{K}'_\mu$ , dessen drei räumliche Komponenten wir zu einem dreidimensionalen Vektor zusammenfassen. In der dreidimensionalen vektoriellen Weise geschrieben lautet dann der Ausdruck (117)

$$(126) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{K}' = -\frac{1}{2}\sqrt{-g}(\Phi \operatorname{grad} \varepsilon + \Psi \operatorname{grad} \mu) \\ \quad - \sqrt{-g}U^4[w \operatorname{rot} W] + \sqrt{-g}U^4 \frac{\partial W}{\partial t} + \sqrt{-g}U^4 \operatorname{grad}(w W) \\ \quad + W \operatorname{div}(\sqrt{-g}U^4 w) + W \frac{\partial}{\partial t} \sqrt{-g}U^4. \end{array} \right.$$

Nach einer bekannten Rechnungsregel der Vektoranalysis ist

$$\operatorname{grad}(w W) = [w \operatorname{rot} W] - [W \operatorname{rot} w] + (w \operatorname{grad}) W + (W \operatorname{grad}) w.$$

---

<sup>1)</sup> Was die Bezeichnungsweise betrifft siehe R. GANS, Einführung in die Vektoranalysis.

Diesen Ausdruck führen wir in (126) ein. Weiter beachten wir dass

$$\sqrt{-g} U^4 (\mathbf{w} \operatorname{grad}) W = (\mathbf{w} \operatorname{grad}) \sqrt{-g} U^4 W - W (\mathbf{w} \operatorname{grad}) \sqrt{-g} U^4,$$

$$W \operatorname{div} (\sqrt{-g} U^4 \mathbf{w}) = W \sqrt{-g} U^4 \operatorname{div} \mathbf{w} + W (\mathbf{w} \operatorname{grad}) \sqrt{-g} U^4,$$

und erhalten dann

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}' = & \frac{1}{2} \sqrt{-g} (\Phi \operatorname{grad} \varepsilon + \Psi \operatorname{grad} \mu) + \frac{\partial}{\partial t} \sqrt{-g} U^4 W + (\mathbf{w} \operatorname{grad}) \sqrt{-g} U^4 W \\ & + \sqrt{-g} U^4 (W \operatorname{grad}) \mathbf{w} + \sqrt{-g} U^4 W \operatorname{div} \mathbf{w} + \sqrt{-g} U^4 [W \operatorname{rot} \mathbf{w}]. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich, wenn wir den dreidimensionalen Vektor

$$(127) \quad \mathfrak{W} = \sqrt{-g} U^4 W$$

einführen.

Um nun die gesamte ponderomotorische Kraft  $\mathfrak{R}^{(e)}$  zu erhalten, haben wir noch das erste Glied rechts in (122) zu berücksichtigen. Es ist

$$(128) \quad \mathfrak{S}^4 = \varrho$$

die Raumdichte der Elektrizität, und die räumlichen Komponenten  $\mathfrak{S}^\nu$  stellen den dreidimensionalen elektrischen Strom  $\mathfrak{S}$  (= Leitungsstrom + Konvektionsstrom) dar. Setzen wir  $\mathfrak{S} = \varrho \mathbf{w} + \mathfrak{J}$ , ist  $\mathfrak{J}$  der Leitungsstrom. Weiter sind  $F_{14}, F_{24}, F_{34}$  die Komponenten der elektrischen Kraft  $\mathfrak{E}$ ,  $F_{23}, F_{31}, F_{12}$  die Komponenten der magnetischen Erregung  $\mathfrak{B}$  (vgl. die Note p. 16). Die räumlichen Komponenten  $\mathfrak{S} \mathfrak{S}^\nu F_{\mu\nu}$  geben also den dreidimensionalen Vektor

$$\varrho \mathfrak{E} + [\mathfrak{S} \mathfrak{B}].$$

Wenn wir zur Vereinfachung noch

$$(129) \quad \frac{1}{2} \sqrt{-g} \Phi = \zeta, \quad \frac{1}{2} \sqrt{-g} \Psi = \eta$$

setzen, lautet der Ausdruck für die ponderomotorische Kraft

$$(130) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R}^{(e)} = \varrho \mathfrak{E} + [\mathfrak{S} \mathfrak{B}] - \zeta \operatorname{grad} \varepsilon - \eta \operatorname{grad} \mu + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial t} \\ \quad + (\mathbf{w} \operatorname{grad}) \mathfrak{W} + (\mathfrak{W} \operatorname{grad}) \mathbf{w} + \mathfrak{W} \operatorname{div} \mathbf{w} + [\mathfrak{W} \operatorname{rot} \mathbf{w}]. \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck für die ponderomotorische Kraft stimmt nun in der Tat mit dem von ABRAHAM in der speziellen Relativitätstheorie aufgestellten vollkommen überein [M. ABRAHAM, l. c. Gleichung (60)]. Es ist bemerkenswert, dass der ABRAHAM'sche Ausdruck, wie unsere Ableitung desselben zeigt, ganz unverändert auch in der allgemeinen Relativitätstheorie gilt, wenn nur  $\mathfrak{W}$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  durch die Gleichungen (127), (129) definiert werden. Auch mag das gebrauchte Koordinatensystem ein ganz beliebiges sein.

Die verschiedenen möglichen Kraftansätze, welche die (spezielle) Relativitätstheorie zulässt, sind von GRAMMEL (l. c.) untersucht worden. GRAMMEL setzt voraus, dass der Spannungs-Energietensor *im Falle der Ruhe* symmetrisch sein soll, und findet dann drei mögliche Ansätze für diesen Tensor und die ponderomotorische Kraft im elektromagnetischen Felde. Von den drei möglichen Tensoransätzen ist nur einer symmetrisch auch im Falle der Bewegung, und dieser Tensor ist eben der ABRAHAM'sche, also der auch von uns geforderte. Der Spannungs-Energietensor von MINKOWSKI ist auch im Falle der Ruhe unsymmetrisch, erfüllt also nicht die Voraussetzungen die GRAMMEL macht. Wenn nur Vereinbarkeit mit dem Relativitätsprinzip gefordert wird, gibt es also jedenfalls vier mögliche Ansätze für den Spannungs-Energietensor und die ponderomotorische Kraft. (Jeder Ansatz in der speziellen Relativitätstheorie lässt sich in der allgemeinen übertragen.) Zwischen den verschiedenen Möglichkeiten kann nun das HAMILTON'sche Prinzip entscheiden. Wenn aber ISHIWARA (l. c.) und DÄLLENBACH (l. c.) meinen, dass dieses Prinzip zum MINKOWSKI'schen Tensor führt, kann ich mich nicht mit ihnen vereinigen. Im Gegenteil meine ich gezeigt zu haben, dass das HAMILTON'sche Prinzip, richtig angewandt, zum symmetrischen Spannungs-Energietensor und zum ABRAHAM'schen Ausdruck für die ponderomotorische Kraft führt.

Helsingfors, November 1922.



# Studier över de olika molnformernas förekomst i Helsingfors

av

E. G. PETTERSON.

(Referat: Studien über das Auftreten der verschiedenen Wolkenformen in Helsingfors.)

(Meddelad den 18 december 1922 av Osc. V. JOHANSSON och Th. HOMÉN.)

Den jämförelsevis knappa litteratur, som synes föreligga i frågan om molnformernas frekvens, deras årliga och dagliga perioder, har väl sin orsak dels i att vid de meteorologiska observatorerna i allmänhet molnformbestämningar icke utförts i så vidsträckt skala, att de varit ägnade för en dylik undersökning, dels måhända också i den stora osäkerhet, som vidlåder dessa kanske de svåraste meteorologiska observationer, som mera allmänt utföras. Då denna fråga emellertid måste anses äga ett stort teoretiskt intresse, och bl. a. kan vara av betydelse för utforskandet av molnformernas genesis, torde ett om och anspråkslöst bidrag i detta avseende vara berättigat.

I Meteorologiska Centralanstaltens årsböcker<sup>1)</sup> finnas, från augusti 1882 t. o. m. december 1896, resultaten av molnformbestämningar publicerade för varje timme i dygnet. Denna serie, måhända den längsta i sitt slag som existerar, delas emellertid vid årsskiftet 1890—91 i

<sup>1)</sup> *Observations publiées par L'Institut Météorologique Central de la Société des Sciences de Finlande, Observations Météorologiques faites à Helsingfors 1882—1896.*

tvänne från varandra skilda delar genom att sistnämnda är en ny instruktion för bestämningarna antogs. Före 1891 följdes den WEILBACH'ska<sup>1)</sup> instruktionen, senare antogs det af HILDEBRANDSSON, KÖPPEN m. fl.<sup>2)</sup> utarbetade klassifikationssystemet, det system, varur det nu allmänt använda internationella systemet<sup>3)</sup> genom smärre modifikationer uppkommit.

Ehuru denna undersökning i huvudsak begränsas till 6-års perioden 1891—96, är det av intresse att kort behandla de tidigare utförda observationerna, emedan en viss kännedom om dem är nödvändig för bedömande av särskilda företeelser och egenheter, som vidlåda de senare.

WEILBACH's instruktion omfattar 15 olika molnformer, av vilka 12 observerats i Helsingfors, nämligen Cirrus (Cir.)<sup>4)</sup>, Cirrocumulus (Cir-c.), Cirrostratus (Cir-s.), Cirropallium (Cir-p.), Cumulus (Cum.), Cumulus compositus (Cum-c.), Cumulonimbus (Cum-n.), Formationes Cumulativæ (Cum-f.), Nimbopallium (Nim-p.), Nimbostratus (Nim-s.), Nubes hiemales (Hiem.) och Stratopallium (Str-p.). Såsom redan i förbigående nämntes, avviker denna indelning väsentligt från HILDEBRANDSSON's. Av instruktionen att döma<sup>5)</sup> torde sålunda endel Cir-s. vara att betrakta som Ci. Cir-p. är väl åter en blandning av CiSt och ASt, Cir-c väl i huvudsak samma form som CiCu, måhända dock med en liten uppbländning av ACu. De olika cumulusformationerna Cum. och Cum-c. torde närmast motsvara, utom Cu också ACu. Cum-n och CuNb däremot böra väl anses som varandras motsvarigheter. Bland de lägre formerna ingå i Nim-p. och Nim-s. såväl Nb som St-former. Str-p. torde vara till största delen samma form som HILDEBRANDSSON benämner StCu.

Av intresse är, att WEILBACH's Str. (en form, som i Helsingfors icke antecknats) definieras som en ovan jordytan liggande dimma, vilken bl. a. på sommaraftnar efter en solklar dag som vit- eller gråaktiga

<sup>1)</sup> WEILBACH PH. Nordeuropas Skyformer og deres Indelning. Ann. Météor. Danois 1880 I p. XIII.

<sup>2)</sup> HILDEBRANDSSON. KÖPPEN ET NEUMAYER. Atlas des Nuages. Hambourg 1890.

<sup>3)</sup> *Atlas international des Nuages.* Andra upplagan. Paris 1910.

<sup>4)</sup> I det följande användas dessa förkortningar för att beteckna molnformen. WEILBACH, de internationella åter för att beteckna motsvarande former enl. HILDEBRANDSSON's system.

<sup>5)</sup> Tyvärr har endast WEILBACH's instruktion icke de till densamma hörande planscherna varit tillgängliga å Meteorologiska Centralanstalten, varför jämförelsen mellan detta och HILDEBRANDSSON's system försvårats och i vissa delar blivit ofullständig.

slöjor utbreder sig ovanom ängar, mossar och låglänta platser, och »ligger så lågt, att den blott ses uppifrån, utan att man därfor behöver stå högt».

Tab. I i avsnittet Tabeller, sid. 24, upptagande de olika formernas årliga gång bestämd såväl enl. WEILBACH's som HILDEBRANDSSON's system, ger en uppfattning om klassifikationssystemens förhållande till varandra. Talen angiva antalet dagar i medeltal per månad och år, då resp. molnform iakttagits.

Såsom av tabellen synes, motsvara CiCu och CuNb formerna bäst varandra. Såväl frekvensen som den årliga gången är ungefär densamma. Den större totalfrekvensen molnformbestämningar under den äldre perioden, 1459 mot 1237 per år under den senare, förklaras dels genom att under den förra perioden 12 former särskiljdes, under den senare blott 10. Huvudorsaken är dock att söka i det förhållandet, att bestämningarna ända till 1891 gjordes dygnet om också under de mörka årstiderna, medan man senare strävat till att anteckna molnform blott, då den med säkerhet kunnat särskiljas. Vi se ju, att summan av alla molnformdagar under månaderna april—augusti under 1883—1890 är 706 under 1891—96 708, medan motsvarande summa under september—mars varit 753, resp. 529. En följd av de osäkra iakttagelserna i mörker måste väl den stora förkärleken för Nimbusartade benämningar anses vara, en benägenhet som utmärker bestämningarna i Helsingfors för långa tider framåt.

Ur årsböckerna framgår tydligt, att också efter 1891 till en början en tendens till molnformbestämningar i mörker förefanns, vilken endast så småningom kunde bortarbetas. Som exempel må antecknas, att i januari 1891 mellan kl. 18 och 8 gjordes in summa 99 bestämningar, under samma månad 1896 blott 29 st., ehuru i det senare fallet möjligheterna härtill i allmänhet varit större, i det medelmolnigheten under ifrågavarande timmar var år 1891 8.0, år 1896 7.0 och antalet helmulna observationstimmar 343, resp. 264.

Skulle nu nattobservationerna fördela sig enligt riktiga proportioner på alla molnslag, gäve talen i tab. I uttryckta i % av månadens molnformsymma fullt jämförbara data. Då detta emellertid knappast är fallet giva också procenttal en oexakt bild av den årliga gången. Då detta uttryckssätt emellertid har många fördelar, bl. a. eliminerar verkan av månadernas olika längd, anföras sálunda uträknade värden i tab. II.

Jämföra vi i stora drag de procentiska årssummorna med varandra, finna vi att Ci är ett vida oftare observerat moln än Cir. Detta bekräft-

tar vårt antagande, att en del former, som tidigare rubricerats som Cir-s. senare blivit hämförda till Ci. CiSt komme sålunda sannolikt att vara motsvarighet till en del Cir-s. och en del Cir-p. Återstoden Cir-p. kan väl knappt vara annat än en del ASt. Cir-c. och Cum-n. äro tydliga de enda former, som relativt oförändrade återfinnas i var-dera serien. Nim p. och Nim-s. synas till största delen hava börjat uppfattas som Nb.

Stratus, som från 1891 är en ny form, upptages ytterst sällan såsom sådan. Faktiskt är väl nämligen St en i Helsingfors vida oftare före-kommende form, men namnets undvikande torde väl åtminstone delvis kunna förklaras, å ena sidan med, att St molnen synbarligen tillhört gruppen Nim-p., Nim-s., och sålunda till övervägande del blivit hämförd till formen med samma namn i HILDEBRANDSSON's klassifikation (Nb), å andra sidan genom att definitionen på Str enl. WEILBACH kan ha mer eller mindre påverkat observatörerna ännu efter systemskiftet.

Ett annat sätt att jämföra seriens tvänne avsnitt med varandra är att utvälja en timme i dygnet, då observationerna försiggå vid dagsljus året runt, och jämföra de på denna timme fallande molnformsummorna. Härigenom elimineras den störing, som i tab. I och II beror på olikheten i nattobservationerna. Här anförla tabell giver en föreställning såväl av de enskilda formernas frekvens, som också av de förskjutningar i uppskattning, som förekommit under de år serien omfattar. Talen angiva det antal gånger under åren 1884, 1887, 1890, 1891, 1896 då resp. molnform blivit iakttagen kl. 14.

På grund av att före 1891 endast en molnform antecknats per obser-vation, efter nämnda år däremot såvitt möjligt alla vid observations-tillfället synliga former, uppstår det stora språnget vid nämnda års-skifte.

Medan under perioden 1883—1890 summan av alla observationer synes vara någorlunda konstant, vilket ju är naturligt då växlingarna endast kunna bero på växlingarna i molnigheten som sådan, närmast av antalet klara dagar, förmärkes från 1891 till 1896 en avsevärd ökning i observationernas antal. Denna ökning, är för stor för att åtmin-stone helt och hållet kunna vara reel, d. v. s. bero på några periodiska förändringar i frekvensen hos formerna. Den erhåller emellertid en naturlig förklaring i regimförändringen 1891. Då t. o. m. 1890 endast en form per gång antecknats (antagligen den för tillfället dominerande) fortsatte observatörerna omedvetet till en början att se endast de för-härskande formerna mindre fästande sig vid detaljerna. Då endast

*Molninformfrekvens kl. 14.*

	1884	1887	1890		1891	1896
Cir. . . . .	0	3	3	Ci . . . . .	58	62
Cir-e. . . . .	11	10	6	CiCu . . . . .	19	15
Cir-s. . . . .	21	37	39	CiSt . . . . .	39	61
Cir-p. . . . .	23	8	24	ASt . . . . .	26	106
Cum. . . . .	30	29	22	ACu . . . . .	59	53
Cum-c. . . . .	27	22	31	Cu . . . . .	54	108
Cum-n. . . . .	13	18	26	CuNb . . . . .	39	46
Cum-f. . . . .	5	3	0	FrCu . . . . .	—	6
Nim-p. . . . .	48	48	28	St. . . . .	5	8
Nim-s. . . . .	85	135	117	Nb . . . . .	106	175
Hiem. . . . .	38	3	11	FrNb . . . . .	—	3
Str-p. . . . .	7	2	30	StCu . . . . .	60	27
Summa	308	318	337	Summa	465	670

småningom en förändring ägde rum, blev resultatet, att bestämningarnas totalantal efterhand ökades.

I omstående tabell framställes samma förhållanden som i föregående i % av antalet observationer, varigenom en bättre föreställning om förskjutningarna under hela tiden erhålles.

Karakteristiskt för den första delen av serien är, att nästan hälften av alla bestämningar (1887 nästan 60 %) utgöras av Nim-p. och Nim-s. Det är under sådana förhållanden icke att förundra sig över, om en benägenhet att observera Nb också senare förekommit, om dock fördelningen på andra former blivit större. Intressant är den successiva ökningen i frekvensen hos de högre formerna. Summeras de 4 resp. 3 första få vi år 1884 17.9 %, 1887 18.3 %, 1890 21.4 %, 1891 25.0 % och 1896 20.6 %. I verkligheten är väl skillnaden mellan de tvänne avsnitten än större. Det bör nämligen beaktas, att under det första skedet också mellanhöga former torde ingå i dessa tal. Vad ökningen efter 1891 vidkommer, torde den väl i huvudsak kunna förklaras på samma sätt som den allmänna ökningen i observationernas antal d. v. s. genom att observatörerna småningom allt mer började fästa sin uppmärksamhet vid detaljerna i molnhimmelns utseende och anteckna också mindre framträdande former.

Bl. a. för erhållande av upplysningar i frågan, huru den från början

*Molnformfrekvens kl. 14 i % av antalet dagar med molnformbestämningar.*

	1884	1887	1890		1891	1896
Cir. . . . .	0,0	0,9	0,9	Ci. . . . .	12,5	9,3
Cir-e. . . . .	3,6	3,2	1,8	CiCu . . . . .	4,1	2,2
Cir-s. . . . .	6,8	11,7	11,6	CiSt . . . . .	8,4	9,1
Cir-p. . . . .	7,5	2,5	7,1	ASt . . . . .	5,6	15,8
Cum. . . . .	9,8	9,2	6,5	ACu . . . . .	12,7	7,9
Cum-e. . . . .	8,8	6,9	9,2	Cu . . . . .	11,6	16,1
Cum-n. . . . .	4,2	5,7	7,7	CuNb . . . . .	8,4	6,9
Cum-f. . . . .	1,6	0,9	0,0	FrCu . . . . .	—	0,9
Nim-p. . . . .	15,6	15,1	8,3	St . . . . .	1,7	1,2
Nim-s. . . . .	27,7	42,6	34,8	Nb . . . . .	22,8	26,1
Hiem. . . . .	12,4	0,9	3,3	FrNb . . . . .	—	0,4
Str-p. . . . .	2,3	0,6	8,9	StCu . . . . .	12,9	4,0

av 1897 till förebild tagna internationella molnatlasen inverkat på formbestämningarna, är det av intresse, att åtminstone i vissa avseenden utsträcka denna undersökning angående de olika formernas inbördes frekvensförskjutningar över 1897. För att först utröna, huruvida periodiska förändringar möjligen kunde förekomma, har i brist på annat material, för de tvänne formerna CiCu och CuNb, vilka tydligt minst blivit berörda av systemförändringen 1891,räknats antalet dagar under åren 1883--1896 med dessa former. Resultatet framgår av nedanstående tabell.

*Antalet dagar per år med CiCu och CuNb.*

	1883	1884	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
CiCu . . . . .	66	53	76	92	113	96	105	94	98	75	93	74	58	65
CuNb . . . . .	59	72	131	99	157	128	127	140	102	105	103	109	102	68

Då vardera formen uppnår ett maximum år 1887 och mer eller mindre regelbundet avtar åt båda sidorna, och då CiCu synes hava minima 1884 och 1895, är det icke otänkbart, att en c:a 11 årig period kunde förekomma. Den omständigheten, att solfläcksmaxima infalla

1884 och 1893, minimum 1886 tyder på ett samband med solfläcks-perioden<sup>1)</sup>.

För att undgå en möjlig inverkan av en 11 årig period, har jämförelsematerialet valts så, att det kommer att falla in ungefär på samma plats i solfläcksperioden som åren 1891—96, d. v. s. från 1901—05. På grund av, att observationerna f. o. m. 1897 blott göras 7 ggr i dygnet kan antalet dagar, då molnform antecknats icke mer användas vid jämförelsen, utan hava vi i stället utvält de observationer, som utförts kl. 14. Talen i tabellen angiva frekvensen hos de olika formerna kl. 14 i årsmedeltal för åren 1891—96, resp. 1901—05.

*Molnformfrekvens kl. 14 i årsmedeltal.*

	Ci	CiSt	CiCu	ACu	ASt	StCu	Nb	St	Cu	CuNb
1891—96 . . . . .	49	46	16	62	67	39	162	12	84	46
1901—05 <sup>2)</sup> . . . . .	70	39	12	52	33	54	130	20	75	18

Vi finna ur tabellen, att Ci förtfarande ökas, varemot de övriga höga formerna liksom också de mellanhöga med undantag av StCu, synas bliva iakttagna mindre ofta än förut. Anmärkningsvärd är den stora nedgången i CuNb frekvens. Tabellen tyder dock i stort sett på, att några mera anmärkningsvärd förändringar icke skulle inträtt i och med systemförändringen år 1897, vilket ju icke heller var att antaga, då de båda klassifikationssystemen i huvudsak ej förete några mera framträdande olikheter.

År 1911utfördes molnformbestämningar utom i Helsingfors, å Ilmala drakstation i närheten av Fredriksberg och å Gråhara fyr. Då orterna äro belägna så nära varandra, att man utan större fel bör kunna antaga, att samma himmelsbild borde synas från dem alla, erhålls genom jämförelse dem emellan bl. a. en bild av den roll de enskilda observatörernas subjektiva uppfattning spelar vid dylika observationer. Nedanförda tabell upptager några kännspaka former. Talen angiva, huru många gånger resp. moln under året iakttagits kl. 14.

<sup>1)</sup> Dylikt har man även förut funnit för andra orter, t. ex. för Köln enligt KLEIN (Zeitschr. der Österr. Ges. f. Meteorologie 1882 S. 209).

<sup>2)</sup> Att summan av alla observationer 1901—05 är så mycket mindre än i den tidigare serien beror delvis på att Fr. formerna utelämnats. Medräknas de i sina huvudformer skulle Nb, St och Cu komma att ökas.

*Molnformfrekvens kl. 14 enligt samtidiga observationer  
å Ilmala, i Helsingfors och å Gråhara år 1911.*

	Ci	Nb	St.	Cu	CuNb
Ilmala . . . .	89	95	56	132	13
M. C. . . .	75	108	17	80	8
Gråhara . . .	46	54	108	74	71

Att differenserna bliva så stora kan, förutom av ovan nämnda orsak, också bero på att horisonten icke är fri vid M. C., varemot Ilmalabestämningarna utföras på högt belägen plats. Å det senare observatoriet synes sálunda en större del av himmeln, varför frekvensen hos de enskilda formerna också bör bliva större. I själva verket synes tabellen angiva, att antalet bestämningar per molnform, med undantag av Nb, å Ilmala varit större. Då emellertid tabellen icke omfattar alla former, kan någon bestämd slutsats i detta avseende icke dregas. Beträffande formerna Nb och St bekräftas den förmidan, att den förstnämnda i Helsingfors antecknats för ofta, den senare däremot alldeles för sällan. Troligen är talet 95 för Nb å Ilmala ännu för stort, vilket måhända kunde förklaras av den intima kontakten med centralanstalten. Observatoren Ohls å Gråhara, som väl stått i mindre direkt beröring med huvudobservatoriet, men överhuvud var intresserad och samvetsgrann, har blott 50 % Nb, men 6 à 7 ggr mera St än detta. Då emellertid Gråhara företräder mer maritima förhållanden än Helsingfors, är det möjligt att St frekvensen där faktiskt är något större. Med full visshet framstår dock faktum, att beträffande Nb och St i ovan nämnda avseende felaktigheter förekommit i Helsingfors.

Slutligen må här anföras en jämförelse mellan samtidiga observationer i Helsingfors och Pawlovsk för året 1909. Talen angiva antalet observationer kl 14 (Pawlovsk kl 13).

*Molnformfrekvens i Helsingfors och Pawlovsk enligt bestämningar år 1909.*

	Ci	CiSt	CiCu	ACu	ASt	SiCu	FriSt	Si	Nb	FrNb	Cu	CuN	FrCu	Nef.	Sef.
Helsingfors	71	37	13	48	21	52	10	46	102	19	89	9	17	10	—
Pawlovsk	74	48	19	78	21	38	26	81	72	9	54	10	40	35	45

Efter dessa förberedande undersökningar, avsedda att ge en allmän översikt och uppfattning av det material, som förefinnes, kunna vi skrida till ett närmare studium av årgångarna 1891—96. Såsom av det föregående synes, äro nämligen bestämningarna före år 1891 utförda så, att motsvarigheter endast i undantagsfall förekomma, varför några jämförelser beträffande de enskilda formerna icke hade någon utsikt att bliwa fruktbarande. Från början av 1897 föreligga åter som nämnts endast terminsobservationer på dagen, vilka naturligtvis icke i samma grad äro egnade för framställning isynnerhet av den dagliga gången.

Först måste emellertid inverkan av observatörernas subjektiva uppfattning något närmare belysas: JOHANSSON<sup>1)</sup> har funnit det subjektiva felet redan vara stort vid observationer av molntäckets utbredning. Det är högst sannolikt, att det i än högre grad skall göra sig märkbart, då det gäller de vida svårare bestämningarna av molnform.

Detta inflytande kan förefinnas såväl i den årliga som i den dagliga gången. Vad speciellt åren 1891—96 vidkommer finnes dock mindre skäl att misstänka åtminstone en avsevärd påverkan i den årliga perioden. Observatorsstammen har nämligen i huvudsak hela tiden varit densamma. Den dagliga gången är däremot delvis i störande grad liksom vid molnighetsobservationerna influerad av olika observatörers individuella uppfattning, närmast på grund av ett olämpligt arrangemang av dejourombytena, vilka nästan undantagslöst hela tiden försiggått vid samma timmar.

För att närmare belysa detta hava ur originalobservationerna å Meteorologiska Centralanstalten för nio månader (januari och juli 1891—96, februari 1896) på prov uträknats, huru ofta och vilka timmar resp. observatörer varit i verksamhet. Resultatet angives i sammandrag i omstående tabell. Under ifrågavarande år hava ett tjugotal observatörer tjänstgjort vid anstalten, medan tabellen upptager blott hälften härav, de viktigaste.

Talen äro angivna i % av hela antalet observationer under resp. timmar och utjämtnade till hela tal.

Såsom av tabellen framgår, har samma observatör år efter år haft mer eller mindre samma observationstider. Den största observatörsväxlingen har förekommit nattetid från kl. 23—1 då vi finna inalles 7 observatörer i verksamhet, varav nära 70 % falla på tre olika händer H.,

<sup>1)</sup> JOHANSSON Osc. V. Über die Häufigkeit der Bewölkungsstufen an einigen Hauptstationen Europas. Övers. af Finska Vetenskaps-Societetens Förh. Bd. LXI 1918—19 Afd. A N:o 5.

## Antalet fall, då resp. observatörer varit verksamma, i %.

Klockslag	O b s e r v a t ö r e r										A:n m.
	B.	Ha.	U.	H.	N.	R.	W.	H-m	L.	B-e	
23—1	10	4	—	<b>24</b>	—	<b>24</b>	—	—	—	<b>20</b>	Dessutom 2 observatörer.
2—5	10	<b>57</b>	—	—	—	2	—	—	—	—	Dessutom 3 observatörer med ca 10 % per man.
6—7	<b>99</b>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8—9	33	9	<b>45</b>	—	2	—	—	—	—	—	Dessutom 3 observatörer.
10—14	2	—	27	7	<b>87</b>	—	—	—	9	—	
15	5	5	<b>75</b>	10	5	—	—	—	—	—	
16—17	—	5	—	—	—	—	<b>91</b>	—	—	—	
18—19	33	7	10	—	—	—	—	<b>47</b>	—	—	
20—21	<b>58</b>	11	—	—	—	—	—	—	27	—	

R. och B-e. Från kl. 2—5 har en observator (Ha.) gjort nästan 60 % av alla bestämningar, timmarna 6 och 7 hava helt förbehållits B., kl. 8—9 överväga U. och B., kl. 10—14 N. och U., kl. 15 övervägande U., kl. 16—17 nästan helt och hållet W., 18—19 H-m. och B. samt 20—21 B. och i mindre grad L. och Ha. På natten mellan kl. 23 och 1, mellan kl. 8 och 14 på dagen, samt kl. 18—19 eftermiddag äro bestämningarna mindre påverkade av någon enskild observator, kl. 6 och 7, 16 och 17 samt i mindre grad kl. 15 däremot mest. För att erfara, i vilken mån dessa sistnämnda timmar avvika från de omkringliggande, hava vi bildat medeltal av antalet observationer under maj—juli för dessa och tvänne på vardera sidan om dem liggande timmar, (enl. sluttab. N:o VII maj—juli) och anfört detta i vidstående tabell.

Betrakta vi först observationerna kl. 6 och 7, finna vi en liten minskning i Ci frekvens för dessa timmar, däremot en märkbar ökning i CiSt och CiCu frekvens. CuNb frekvensen företer åter en liten nedgång. Övriga former synas däremot icke förete några språng. Timmarna 16—17 uppvisa ett avsevärt språng uppåt för Ci och Cu, märkbart också hos CiSt. StCu förefaller åter att antecknas mindre ofta. Observationerna kl. 15 synas icke uppvisa några mera märkbara språng, deras läge invid 16—17 försvårar dock alla slutsatser.

Om dessa ojämnheter verkligen bero på observatörerna, böra de också synas under övriga årstider vid samma klockslag. Vid timmarna 6—7 är en dylik kontroll omöjliggjord vintertid (nov.—jan.) på grund

	4—5	6—7	8—9	13—14	15	16—17	18—19
Ci . . . . .	107	85	97	118	122	<b>152</b>	113
CiSt . . . . .	68	<b>106</b>	86	96	92	157	161
CiCu . . . . .	78	<b>98</b>	80	41	36	53	72
ACu . . . . .	98	143	160	113	120	138	169
ASt . . . . .	32	45	65	86	93	90	75
StCu . . . . .	114	79	44	14	24	22	37
Nb . . . . .	150	182	180	177	175	<b>143</b>	159
St . . . . .	6	9	15	7	4	5	9
Cu . . . . .	62	82	132	222	220	<b>280</b>	181
CuNb . . . . .	51	<b>44</b>	62	143	141	124	101

av mörkret. Också under våren och hösten försvaras det av samma orsak, men dock ej i samma grad. Beträffande Ci är det också omöjligt att konstatera någon minskning under andra årstider, varemot en ökning i CiSt frekvens under dessa timmar isynnerhet om hösten är tydlig. Vi hava nämligen:

	4	5	6	7	8	9
CiSt (höst) . . . . .	27	49	<b>82</b>	<b>93</b>	62	68

Att ökningen i CiCu moln också åtminstone i en viss grad torde berott på observatorn finna vi såväl under våren som i mindre grad om hösten:

	4	5	6	7	8	9
CiCu (vår) . . . . .	7	14	19	<b>34</b>	17	13
» (höst) . . . . .	19	39	34	<b>52</b>	45	34

CuNb frekvensen företer utom om sommaren också hösten under en tydlig minskning kl. 6—7:

	4	5	6	7	8	9
CuNb (höst) . . . . .	30	43	35	34	48	60

Under vintern och varen är CuNb ett så sällan förekommande moln, att några slutsatser rörande dessa årstider ej kunna dragas.

Kl. 16—17 synas genomgående spåren av observatorns avvikande bestämningar mycket tydligare. Säväl Ci, som CiSt förete året runt ett stort språng uppåt dessa timmar. Vi har nämligen på samma sätt:

	Ci						CiSt					
	14	15	16	17	18	19	14	15	16	17	18	19
XI—I . . . .	28	21	<b>37</b>	<b>24</b>	2	1	39	30	<b>45</b>	<b>42</b>	9	17
II—IV . . . .	73	61	<b>72</b>	<b>72</b>	34	25	71	69	<b>98</b>	<b>99</b>	79	69
V—VII . . .	121	122	<b>152</b>	<b>152</b>	105	121	96	92	<b>142</b>	<b>172</b>	151	171
VIII—X . . .	74	80	<b>123</b>	<b>117</b>	54	43	71	70	<b>139</b>	<b>123</b>	94	68

Också Cu har tydlig i förhållande till övriga observatörer antecknats för ofta.

	Cu					
	14	15	16	17	18	19
XI—I . . . . .	35	16	<b>31</b>	<b>27</b>	1	2
II—IV . . . . .	48	55	<b>60</b>	<b>56</b>	30	15
V—VII . . . . .	219	220	<b>297</b>	<b>262</b>	195	166
VIII—X . . . . .	202	189	<b>259</b>	<b>230</b>	113	87

Övriga former synas åtminstone ej i högre grad hava blivit påverkade.

Utom i tabellerna N:ris I och II (sid. 24—25), där den årliga gången hos de olika molnformerna angives uttryckt i det antal dagar per månad resp. molnform i medeltal blivit observerad (tab. I) och i procent av antalet

dagar med molnform pr. månad (tab. II), anföres denna i tabellerna N:ris III—VI, uträknad på olika sätt. I tab. III angives huru många gånger per månad resp. form blivit under hela perioden iakttagen, alltså de tal, som erhållas genom att för varje form hopsummera antalet bestämningar per månad.

Den årliga gången, sådan den framgår ur dessa tabeller, motsvarar dock icke verkligheten. Å ena sidan uppkomma störingar, genom att högre former skymmas av utbredda lägre och sålunda undandraga sig observation, en störing, som i de flesta fall torde vara omöjlig att eliminera, (varför man egentligen blott borde tala om den årliga resp. dagliga gången sådan den ter sig vid jordytan), och å andra sidan uppstår en avsevärd deformation genom mörkrets inflytande. Då observationer i regel kunna utföras endast under den ljusa delen av dygnet, kommer blott en bråkdel av det antal bestämningar, som utföras under sommarn, att kunna göras vintertid. Amplituden, sådan den framgår ur frekvens-talen blir sålunda för stor för moln, som förekomma talrikare sommar-tid men för liten eller t. o. m. oriktig för sådana, som företrädesvis till-höra vintern.

Denna störing har man sökt delvis eliminera på tvänne olika sätt. CLAYTON o. a.<sup>1)</sup> uttrycka (åtminstone den dagliga) gången i % av molntäckets utbredning, RUSSELL<sup>2)</sup> åter i % av antalet molnobservationer under samma månad (resp. timme). Skulle alla former lika lätt kunna bestämmas i skymning eller mörker (månsken), vore den av RUSSELL använda metoden av allt att döma riktig; då detta emellertid knappast är fallet, uppstår ett fel sålunda, att en del former komma att gynnas på andras bekostnad. Då man emellertid svårlijen kan finna en fullt exakt metod för eliminering av mörkrets inflytande, hava vi i tab. IV liksom i tab. II överfört frekvenstalen i tabb. I och III i % av antalet molnobservationer under samma månad. I och för bekräftelse har dessutom skilt uträknats den årliga gången endast enligt observationer under den ljusaste delen av dygnet mellan kl. 9 och 15 och anförts i tab. V. Slutligen har det ansetts vara upp-lysande att även upptaga en tabell med antalet observationer, då resp. molnform varit dominerande (tab. VI).

I och för fastställandet av den årliga gången i resp. molnformers

<sup>1)</sup> CLAYTON H. Diskussion of Cloud observations. Cambridge 1896.

<sup>2)</sup> Results of monthly and hourly Cloud-form frequencis at Epsom 1903—1910. Quarterly Journal Royal Meteor. Soc. 1913 p. 271.

uppträdande anse vi överhuvud tab. IV o. V vara de, som närmast böra ifrågakomma, men kunna i vissa fall i och för bekräftelse såväl tab. III som tab. I och II även rådfrågas.

Man synes kunna särskilja mellan 3 olika typer i den årliga gången, en värmetyl med ett enkelt maximum under sommaren, en köldtyl med ett enkelt maximum under vintern och en mindre säker, men troligen reel dubbelperiodisk typ med maxima såväl på vår som höstsidan. Allmänt känt och på grund av sitt utpräglade uppkomstsätt naturligt är, att Cu och framför allt Cu-Nb äro typiska värmemoln med maxima i frekvens under sommaren. Detta bekräfta till fullo våra tal för Helsingfors. Under de 3 sommarmånaderna är procentsumman för CuNb sálunda 66, för övriga 9 månader endast 34. Samma proportion erhålls (67 : 33) ur de absoluta talen i tab. III, vilket visar att bestämningen av denna dagmolnform ej är påverkad av mörkrets inflytande. Att samma moln har sin maximifrekvens i augusti och ej under den varmaste månaden juli sammanhänger tydligt med åskfrekvensen under samma år, ty denna har befunnits i summa för de 6 åren vara:

	I-IV	V	VI	VII	VIII	IX	X-XII
Åskfrekvens	0	16	17	26	38	12	2

I summa för en längre tid är dock åskfrekvensen störst i juli, medan åska förenad med hagelfall förekommer i Finland mest i juni<sup>1)</sup>. Tillfälligt visar Cu ett analogt tidigare maximum i juni enl. tab. IV, men såsom övriga tabeller (III, V, I o. II) angiva bör väl den varmaste månaden juli anses beteckna höjdpunkten i Cu-formens uppträdande. Minimet uppträder enl. alla tabeller i januari och enl. tab. V skulle frekvensen i juli vara 16 ggr så stor som i januari. Också de högsta molnformerna jämte ACu synas vara tydliga sommarformer, Ci-formerna med ett ganska överensstämmende maximum i juni, A-Cu enl. tabb. IV, III och VI i juli. Det tidiga maximet för de högsta formerna kunde möjligen bero på att den högsta temperaturen i de högsta luftlagren såsom en strålningstemperatur infaller i juni<sup>2)</sup>. Detsamma

1) Jfr. t. ex. JOHANSSON, Osc. V. Om hagelfallen i Finland. Abo 1917 s. 7 o. 11.

2) Jfr. t. ex. HANN J. Lehrb. d. Meteorol. Leipzig 1915 S. 160 och Meteor. Zeitschr. 1911 S. 1.

gäller väl det ganska tydliga minimet i december. Att döma av amplituden och maximets tydlighet framstår CiCu såsom det mest utpräglade värmemolnet av de 3 Ci-formerna. CiSt har åter från februari till augusti en ganska svag och något störd förändring. Också är frekvensen av CiSt under våren mer än för övriga Ci-former ökad i jämförelse med hösten.

Den motsatta eller köldtypen bland molnformerna skulle man närmast vänta hos StCu<sup>1)</sup>, och frånsett från maximet i april, synes denna form verkligen närmast visa denna typ (se speciellt tab. V) med circa 6 ggr så stor frekvens under vintern som under sommaren. Samma gång men svagare visar också Nb, men såsom ovan framgått har i fråga om denna form en ganska säker sammanblandning med andra former ägt rum. Sammanföra vi Nb och St, (enl. tab. IV) få vi troligen redan en del förväxlingar eliminerade:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Medel tal
Nb + St . . .	68	52	50	38	40	36	43	45	54	62	66	67	49
Nederbördssannolikhet i %	31	22	21	12	14	12	13	14	17	20	24	25	19

Talen giva sålunda i det väsentliga samma gång som Nb ensam, helt naturligt, då St-frekvensen är så liten. Minimet i juni och maximet under vinter (och höst) överensstämmer också, som ur tabellen framgår fullkomligt med den för nederbördssannolikheten<sup>2)</sup>, uträknad för samma period.

Den tredje typen av årlig gång finna vi företrädd genom ASt och St. Sedan länge känner man, att för dimman i dessa trakter förefinnes tvänne maxima under året, nämligen under höst och vår. För att närmare se överensstämmelsen i detta avseende, hava vi i tab. IV även för samma år uträknat och anfört sannolikheten för dimma. Vi se att huvudmaximet för både == och St infaller i oktober samt likaså det svagare minimet i december. På vårsidan är överensstämmelsen

<sup>1)</sup> Jfr. t. ex. HILDEBRANDSSON H. Meteor. Zeitschr. 1889 S. 443.

<sup>2)</sup> Då nederbörd antecknats icke blott om den förekommit i själva observationsögonblicket utan även om det regnat resp. snöat sedan föregående observation uttrycka talen sannolikhet för att nederbörd skall falla under loppet av en timme.

mindre god, men båda företeelserna visa i alla fall en särskild vår-period med ett maximum för St. i februari eller mars (tab. V), för  $\equiv$  i april, ett minimum i maj resp. augusti. För ASt synes denna dubbla period med maxima i mars och oktober, minima i januari och juni, vara mycket tydlig. Huvudminimet infaller i detta fall under vintern och är knappt nog påverkat av mörkret (jfr. tab. V). Men man kan möjligen tänka sig, att t. ex. Nb och StCu på vintern Cu-täcken på sommaren hindra denna molnforms iaktagande.

De här funna 3 typerna av årlig gång återfinnas redan antydda hos FRITSCH<sup>1)</sup>, den första, som synes hava behandlat såväl den dagliga som den årliga gången. Bl. a. säger han att Ci och Cu hava maximum under sommarn, min. under vintern, CiCu o. CiSt tvärtom. För Nb fann han endast en sänkning i frekvens under våren. St fann han dubbelperiodisk liksom ovan erhållits, men märkligt nog minima under vår och höst i st. f. maxima i Helsingfors. FRITSCH hade dock endast ett års iakttagelser att tillgå.

Säkrare data att jämföra med hava vi endast för Epsom (i S-England) enl. RUSSELL<sup>2)</sup>. För möjliggörande av en bättre jämförelse med våra resultat, meddelas den av R. beräknade årliga gången i tab. XII. Vi finna, att överensstämmelsen i stort sett är god, ehuru delvis t. o. m. rätt betydande avvikeler förekomma. Värmetypen företrädes främst av Cu och CuNb, av vilka den förra kulminerar i juli<sup>3)</sup>, den senare i augusti överensstämmende med vad vi funnit för Helsingfors. Ci och CiCu uppnå maxima i juli, alltså en månad senare än i Helsingfors. Minimet är underkastat enahanda förskjutning och inträffar i Epsom i januari. CiSt har i Epsom en otydlig gång, men synes dock vara dubbelperiodiskt med maxima i maj och oktober, i Helsingfors framträder blott en ansats till vårmaksimum (mars april) med undantag av tab. II enligt vilken denna form också om hösten skulle uppvisa ett maximum (sept.). Att dessa former genomgående synas uppnå sina extremer en månad senare i Epsom än i Helsingfors kan bero på ett maritimare inflytande över den förra orten på grund av oceanens närhet, så mycket mer som amplituderna i Epsom äro mycket mindre än i Helsingfors.

Dubbelperiodiska synas även ACu och Nb vara. RUSSELL anser

<sup>1)</sup> FRITSCH K. Über die periodischen Erscheinungen am Wolkenhimmel. Abhandl. d. K. Böhmischen Gesellschaft d. Wissenschaften. Fünfte Folge Bd. IV.

<sup>2)</sup> I. c.

<sup>3)</sup> Även i Uppsala såväl Cu som  $\text{Fe}$  i juli (jfr. HAMBERG, H. E., Haglets frekvens i Sverige, Uppsala 1919).

emellertid den hos de högsta och högre formerna förekommande klyvningen av maximet på sommaren vara skenbart och beroende på underliggande formers skymmande inverkan.

StCu är, liksom vi ovan funnit, ett köldmoln. (Hit höra också FrCu och FrNb). Säväl ASt som St uppvisa en osäker årlig gång med flera maxima.

Av intresse är, att ehuru Nb och St förekomma i alldelens olika proportioner än i Helsingfors (St nästan dubbelt så ofta förekommande som Nb), summan Nb+St för de båda orterna förete ungefär samma årliga gång. Vi hava nämligen enl. tab. IV och XII:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Nb + St H:fors . . . .	68	52	50	38	40	36	43	45	54	62	66	67
• Epsom . . . .	33	28	24	23	25	26	27	20	32	34	43	45

vilket åtminstone till en viss grad torde kunna bekräfta vårt tidigare antagande, att det huvudsakligast är St-former, med vilka Nb i Helsingfors blivit förväxlade.

Om den dubbla periodiciteten hos CiSt och ACu i Epsom beror på skymningsverkan av lägre former, är överensstämmelsen god med ovan anförda data från Helsingfors. Varför denna störing i högre grad verkar i Epsom är svårt att avgöra, måhända beror det på, att den årliga gången där genomgående är mindre tydligt utpräglad.

---

Molnformernas dagliga gång är framställd i tabellerna N:ris VII—XI. Tab. X anger den totala molnfrekvensen i 6 års summor, talen angiva således antalet gånger, då molnform blivit iakttagen under dygnets olika timmar. I tab. IX anföras motsvarande tal, uttryckta i % av antalet observationer under samma timme i och för elimination av mörkrets inflytande. Dels av utrymmesskäl, dels för att i någon mån utjämna tillfälliga störningar, anföres icke varje timme utan medeltal för timpar, varvid på grund av observatorsskiftena börjats med midnatt kl. 0 (= 24) Tab. N:o XI upptager åter, liksom tab. N:o VI den dominerande formens frekvens.

För att med större framgång kunna bedöma mörkrets inflytande, är den dagliga gången ytterligare beräknad årstidsvis i tabellerna

N:ris VII och VIII. Härvid hava årstiderna blivit bestämda av solståndet, så att till vintern hänförts nov., dec., jan., till våren febr., mars, april o. s. v. Tab VII är beräknad på samma sätt som tab. X blott med den skillnad att talen äro fördelade på de skilda årstiderna; i tab. VIII hava timmarna parvis sammanslgits (som i IX), och frekvensen angivits i % av antalet observationer med molnformbestämning under samma timpar.

Vid diskussionen av den dagliga gången, hava vi i främsta rummet rådfrågat tabellerna VII och VIII. Då tab. VIII dock i många fall, på grund av observationernas fatal giver osäkra värden hava tab. IX och övriga i vissa fall anlitats. Observeras bör, att månaderna maj—juli i tab. VII motsvara tab. V i årlig gång, de angiva den dagliga gången oberoende av mörkrets inflytande.

Liksom i den årliga gången, kan också i den dagliga samma tre typer särskiljas, ehuru med vissa omgrupperingar.

Cu och CuNb framträda åter som typiska värmemoln, egendomligt nog det senare mindre utpräglat än det förra. Cu uppnår sitt maximum kl. 13 (tab. VII, X, XI) enl. tab. VIII och IX någon timme senare. Minimet infaller något före soluppgången.

CuNb kulminerar tydligt något senare, kl. 14 eller 15. Som jämförelse må antecknas, att antalet åskutbrott under perioden 1891—96 uppvisar ett om och osäkert maximum kl. 14. Då emellertid den dagliga gången för nämnda 6 år på grund av utbrottens fatal är synnerligen osäker, hava också åren 1882—90 medräknats. Fördelningen på dygnets timmar framgår ur tabellen å sid. 19. (Talen angiva antalet åskutbrott under 15 års perioden 1882—1896).

Som ur tabellen framgår, råder en god överensstämmelse med Cu-formernas dagliga gång enl. tab. IX (frånsett 16—17 med observatorsinflytande). I medeltal för en längre tid synes dock, åtminstone för hela landet, åskutbrotten uppnå sin största frekvens ungefär kl. 14<sup>1)</sup>. Sannolikt komme då också dessa molnformers maximum att i motsvarande mån förskjutas bakåt, och sålunda inträffa samtidigt med eller något senare än värmemaximet.

Till samma grupp hör också Ci, ehuru den dagliga gången hos denna form är mindre utpräglad. Såväl under vintern, som också under våren och hösten (tab. VII) samt i årsmedeltal (tab. IX) är den dagliga

<sup>1)</sup> Se t. ex. JOHANSSON, Osc. V. Om hagelfallen i Finland. Sid. 25. I Uppsala (jfr HAMBERG, l. c.) hava Cu och hagel sina maxima kl. 13—14, men åska först efter kl. 16.

	0—1	2—3	4—5	6—7	8—9	10—11	12—13	14—15	16—17	18—19	20—21	22—23	Medel-tal
Kx . . . . .	24	17	12	20	18	19	33	41	39	33	28	19	—
Cu + CuNb.	16	20	24	20	22	31	38	41	(47)	39	31	19	32

gången enkelperiodisk med maximum middagstid<sup>1)</sup>). Om sommaren förekommer, utom ett sekundärt maximum på dagen, en avsevärd ökning i frekvens mot kvällen, synlig såväl i tab. VII som VIII. Då dessutom antydningar till ett morgonmaximum förefinnes, får den dagliga gången denna årstid en dubbelperiodisk karaktär. Troligen är dock detta en verkan av Cu-skymningen. Också det faktum att frekvensen sommar och höst (tab. VII) synes relativt större på förmiddagen än efter middag tyder därpå, liksom också det otydliga maximet middagstiden.

Slutligen torde även ASt höra hänföras till denna grupp. Maximum inträffar på eftermiddagen alla årstider kl. 14 (tab. VIII), minimum, liksom hos andra värmemoln kring soluppgången, i årsmedeltal dock redan kl. 2—3 (tab. IX). Enligt tab. N:o VII förekommer under vår, sommar och höst en om ock otydlig klyvning av maximet, vilket dock (liksom hos Ci) torde bero på skymningsverkan.

Köldtypen företrädes såsom i den årliga gången främst av StCu. Maximet infaller då temperaturen är lägst, d. v. s. nära soluppgången, minimet på dagen. Den dagliga perioden är mycket starkt utvecklad, isynnerhet om sommaren, då frekvensen omkr. kl. 2—3 är c:a 10 ggr större än middagstiden (tab. VII och VIII). Ungefär samma dagliga gång men med mindre amplitud företer Nb. I förhållande till StCu äro dock extrema försenade. I årsmedeltal uppträder maximet hos Nb sålunda först kl. 8—9 mot kl. 2—3 hos StCu (tab. IX). Sammanslä vi, i likhet med vad fallet var med den årliga gången, Nb + St (ur tab. IX) erhålls, på grund av St ringa förekomst en ungefär liknande kurva. För möjliggörande av en jämförelse med nederbördens har den dagliga gången för nederbördssannolikhet i % uträknats för samma år och anföres jämsides i omstående tabell.

Vi finna också hos nederbördens dagliga gång en mycket svag amplitud med maximum kl. 10—11 och minimum midnattstid, alltså en god överensstämmelse med Nb + St. Ett sekundärt maximum såväl

1) På grund av vad tidigare framgått beträffande timmarna 16—17, lämnas de här utan avseende.

	0-1	2-3	4-5	6-7	8-9	10-11	12-13	14-15	16-17	18-19	20-21	22-23	Medel-tal
Nb + St . . . . .	41	41	41	45	59	51	53	54	43	41	41	40	49
Nederbördssanno-													
likhet i % . . . . .	17	17	17	19	21	21	19	21	19	19	18	17	19

i moln- som i nederbördsfrekvens synes förekomma kl. 14—15, men kan möjligen bero på någon störing. Utjämnas talen enligt formeln  $(a - 2b - c)/4$  försvinner detta och maximet inträffar i båda fallen kl. 10—11.

Till den tredje gruppen, med en dubbelperiodisk daglig gång, hör främst ACu. Förmiddagsmaximet infaller (tab. VII) vintertid kl. 11, och flyttar sig under året bakåt, så att det sommar och höst uppträder kl. 9, eftermiddagsmaximet, knappt synligt om vintern, uppnås vår och höst kl. 17 och sommartid kl. 19. I årsmedeltal (tab. IX) infalla maxima kl. 6—7 (utjämns talen enl. formeln  $(a + 2b + c)/4$ ) faller det på timmarna 8—9 och kl. 18—19, minima kl. 2—3 och 12—13.

En i årsmedeltal och speciellt sommartid tydligt dubbelperiodisk gång förete också CiCu och CiSt. Den förstnämnda formen förekommer talrikast på morgonen och förmiddagen (tab. VII, VIII, IX) den senare däremot på eftermiddagen och kvällen i likhet med vad vi tidigare funnit antytt hos Ci.

Då dessa former emellertid, som tidigare visats, mera än övriga blivit påverkade av observatörers inflytande, och då detta är mest störande timmarna 6—7 och 16—17, delvis också kl. 20—21 (med samma observatör som kl. 6—7), blir den dagliga gången i hög grad osäker.

Att de upptagits i gruppen med dubbelperiodisk daglig gång beror på, att oberoende av de nyssnämnda timmarna mer eller mindre tydliga antydningar till maxima hos CiCu också finns på eftermiddagen (såväl tab. VII, VIII som IX) och hos CiSt på morgonen.

I fall den dubbbla periodiciteten hos dessa former beror av Cu-skymning, inverkar denna här mycket starkare än på Ci-frekvensen, vilket väl skulle tyda på en i varje fall mycket svagare daglig gång än hos denna.

Slutligen hör väl också St till denna grupp. Såväl enl. tab. VII som VIII förekomma maxima på för- och eftermiddagen, huvudmaximet kl. 9—10—11, i årsmedeltal kl. 10—11; ett mindre utpräglat

vintertid omkr. kl. 16, om sommarn först kl. 21—22 (tab. VII), i årsmedeltal kl. 18—19. Minima infalla på dagen kl. 14—15 och nattetid kl. 2—3 (tab. IX). På grund av den ringa frekvensen hos denna form giver tab. VIII osäkra och från övriga tabeller avvikande resultat.

Såsom av nedanförda tabell framgår, uppvisar St samma dagliga period som  $\equiv$  för samma år, blott något försenad. (Tabellens två senare rader angiva sannolikhet för  $\equiv$  under en timme i %).

	1 0	2 1	3 2	4 3	5 4	6 5	7 6	8 7	9 8	10 9	11 10	12 11	13 12	14 13	15 14	16 15	17 16	18 17	19 18	20 19	21 20	22 21	23 22	Medel- tal
St . . . . .	2,5	1,1	2,0	2,9	5,4	<b>5,6</b>	4,3	2,9	3,2	<b>4,1</b>	2,2	1,8	3,6											
$\equiv$ i % 1891—96 . . .	3,6	4,0	5,0	11,8	<b>12,0</b>	8,6	6,1	5,8	<b>9,5</b>	<b>6,2</b>	5,6	3,6	6,8											
$\equiv$ i % 1886—95 . . .	2,6	3,6	4,5	<b>9,8</b>	<b>9,8</b>	6,6	4,9	4,8	<b>8,0</b>	4,8	4,6	2,9	5,6											

För jämförelse hava här ytterligare intagits tal, angivande dimmans dagliga gång bestämd på samma sätt, men gällande för perioden 1886—95. Också här skönjes en antydan till eftermiddagsmaximum ehuru icke så starkt utvecklat som 1891—96. (Maximet 16—17 åtminstone delvis störing.)

Nämnda typer hos den dagliga gången voro likaså redan antydda hos FRITSCH<sup>1)</sup>. Till värmetypen hade han också räknat Ci, Cu och CuS (= CuNb). För St finner han max. på förmiddagen min. på eftermiddagen, alltså mera köldtyp. En dubbel period tror han sig finna hos Nb, men nattminimet ansåg han redan osäkert och beror det väl på mörkret.

HJELTSTRÖM<sup>2)</sup> har för Uppsala juni—aug. 1869—76 beräknat den procent av himmelsytan som Cu molnen betäcka, och CLAYTON<sup>3)</sup> har senare för Blue Hill (1887—88 årsmed.) bestämt motsvarande tal för särskilda former. I följande tabell meddelas ett utdrag, för Uppsala är även den årliga frekvensen för Cu upptagen enl. HAMBERG (l. c.).

I allmänhet är gången likartad med vad vi ovan funnit, max. för Ci dock försenat (jfr. ovan CiSt). Att Cu i Uppsala visar en mycket starkare amplitud beror kanske pa dynamisk Cu-bildning vid Blue Hill berget.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> HJELTSTRÖM, Om den dagliga gången av vindens hastighet, Uppsala 1877.

<sup>3)</sup> Jmf. HANN, J. Lehrbuch der Meteorologie, III Aufl. S. 288.

		7	9	11	13	15	17	19	21
Blue Hill . . . . .	Ci	17	17	21	22	23	<b>26</b>	22	19
	CiCu	24	22	23	24	27	26	26	<b>28</b>
	ACu	<b>29</b>	26	21	27	<b>30</b>	26	25	22
	St	<b>30</b>	27	26	24	22	23	24	26
Uppsala . . . . .	Cu	14	17	24	<b>31</b>	30	26	20	16
	Cu		4	17	<b>29</b>	28	14	5	1
	→ 1907—19 årlig frekvens		22	63	89	<b>96</b>	62	25	7

Då den fullständigaste tidigare undersökning över den dagliga liksom den årliga gången gäller Epsom, anföra vi även för denna ort en tabell (XIII), där ur RUSSELL's procenttal för varje timme bildats 2 timmars medeltal för jämförelse med den på analogt sätt bildade tabellen (N:o IX) för Helsingfors.

Vi finna, som naturligt är, att Cu och CuNb äro värmetyper, Ci uppträder i Epsom med ett något kluvet maximum, StCu och  $\equiv$  företräda köldtypen. (Dit höra även FrNb och FrCu). Däremot hava St och övriga former en mera tydlig dubbelperiod, starkare utpräglad än i Helsingfors. Då denna dubbelperiod främst anträffas hos högre former måste den väl, såsom RUSSELL antager (eller egentligen minimet på dagen) till största delen bero på dessa molns osynlighet då lägre former skymma. Dock visa St, att också de lägre formerna (i Epsom även Nb, i Helsingfors  $\equiv$ ) kunna hava en dubbelperiod, som åtminstone i avseende å middagsminimet är reel. Möjlichen beror natuminimet här liksom allmänt på mörkrets störande inflytande.

Slutligen må en jämförelse anställas med några av EKHOLM och HAGSTRÖM<sup>1)</sup> för Uppsala 1865—84 juni—aug. beräknade data beträffande Ci-formernas dagliga gång. I nedanförda tabell äro de för Uppsala erhållna medeltalen per sommar jämförda med motsvarande medeltal för Helsingfors och årsmedeltal för Epsom, varvid talen utjämnats genom 3 timmars medelvärdet. Talen för Epsom äro härvid uttryckta i %, de övriga äro absoluta frekvenstal pr. år.

De av EKHOLM och HAGSTRÖM beräknade kvoterna mellan CiSt

1) Acta Societatis Regiae. Uppsala 1884.

och CiCu å ena sidan och Ci å den andra, äro även upptagna och jämförda med motsvarande tal för Helsingfors och Epsom.

Den regel nämnda forskare finna för Uppsala, att CiSt proportionvis tilltaga och CiCu avtaga under dagens lopp (i överensstämmelse med regeln att alla moln stiga i höjd under dagen), synes ej kunna bekräftas för Helsingfors och Epsom. Båda förhållandena äro ganska konstanta med ett svagt minimum på dagen. Dock visar förhållandet  $\frac{\text{CiSt}}{\text{Ci}}$  ett mycket starkt tilltagande på kvällen. Till en del kan detta vara en bekräftelse på resultaten för Uppsala, men synes det som om här också observatörernas inflytande skulle spela in.

### *Daglig gång hos Ci former.*

		Kl.							Antal dagar	»	Procent
		8	10	12	14	17	19	21			
Ci	Uppsala . . . .	24	28	29	27	27	<b>31</b>	25	Antal dagar	»	Procent
	Helsingfors . . .	16	17	19	<b>20</b>	18	20	17			
	Epsom . . . . .	11	14	14	14	<b>15</b>	14	9			
CiCu	Uppsala . . . .	15	<b>16</b>	14	14	14	<b>15</b>	12	Antal dagar	»	Procent
	Helsingfors . . .	<b>15</b>	12	11	7	9	<b>13</b>	13			
	Epsom . . . . .	9	12	<b>13</b>	10	11	11	7			
CiSt	Uppsala . . . .	13	15	15	15	17	20	<b>20</b>	Antal dagar	»	Procent
	Helsingfors . . .	16	15	<b>16</b>	16	24	28	<b>29</b>			
	Epsom . . . . .	11	<b>13</b>	11	11	<b>13</b>	<b>13</b>	11			
CiCu	Uppsala . . . .	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	Antal dagar	»	Procent
	Ci	Helsingfors . . . .	0,9	0,7	0,6	0,3	0,5	0,7	0,8		
	Ci	Epsom . . . . .	0,8	0,8	0,9	0,7	0,7	0,8	0,8		
CiSt	Uppsala . . . .	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,8	Antal dagar	»	Procent
	Ci	Helsingfors . . . .	1,0	0,9	0,9	0,8	1,3	1,4	1,7		
	Ci	Epsom . . . . .	1,0	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9	1,2		

## TABELLER.

Tab. N:o I.

Antal dagar med olika molnformer per månad och år.

*Anzahl der Tage mit verschiedenen Wolkenformen,  
Monats und Jahresmittel.*

Tab. N:o II.

Tab. I i % av resp. summor.

Tab. I in % von entspr. Summen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	År Jahr
1883—1890													
Cir.	0,9	1,7	<b>2,0</b>	1,8	1,1	0,9	1,2	0,5	1,2	0,8	0,2	1,0	1,1
Cir-e.	3,6	3,7	4,8	6,2	7,2	<b>8,6</b>	7,9	6,0	8,0	5,0	4,8	2,7	5,9
Cir-s.	6,8	12,0	14,2	13,3	<b>16,8</b>	14,5	13,6	<b>11,9</b>	<b>13,3</b>	10,3	7,6	8,1	12,2
Cir-p.	7,4	11,5	<b>15,0</b>	11,8	<b>10,7</b>	11,8	<b>12,2</b>	11,3	9,9	10,1	7,6	7,9	10,7
Cum.	4,2	7,2	9,5	12,3	13,7	<b>15,8</b>	14,1	14,3	13,1	10,3	<b>5,8</b>	7,6	11,2
Cum-e.	2,7	4,0	4,3	8,7	11,2	13,4	<b>13,8</b>	13,3	10,7	9,1	7,6	5,1	9,3
Cum-n.	1,9	2,0	2,3	5,9	8,8	9,6	12,1	<b>13,3</b>	12,4	9,0	5,3	2,7	7,8
Cum-f.	0,0	0,0	0,4	0,7	1,8	1,5	3,8	<b>4,0</b>	1,6	0,3	<b>0,0</b>	0,3	1,5
Nim-p.	<b>22,3</b>	17,3	15,2	15,7	<b>12,9</b>	11,3	<b>9,0</b>	10,6	12,0	15,4	21,5	19,8	14,6
Nim-s.	26,9	19,2	17,6	17,0	14,0	11,7	<b>11,5</b>	12,8	15,1	21,8	<b>26,1</b>	26,4	17,5
Hiem.	<b>11,3</b>	10,9	7,7	1,8	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	3,2	4,2	7,0	3,2
Str-p.	<b>11,9</b>	10,5	7,0	4,8	1,8	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	2,3	3,0	4,5	9,5	10,5	5,1
1891—1896													
Ci	4,4	8,2	7,9	6,6	8,1	<b>9,3</b>	9,2	9,1	7,1	5,0	<b>5,4</b>	2,9	7,9
CiSt	9,9	15,3	14,5	<b>16,0</b>	12,8	12,8	11,6	<b>10,4</b>	<b>11,5</b>	9,8	<b>9,6</b>	<b>8,4</b>	12,9
CiCu	3,7	5,2	<b>4,4</b>	6,6	7,4	<b>8,5</b>	6,9	6,0	5,0	3,9	<b>3,6</b>	<b>3,6</b>	6,2
ACu	<b>10,8</b>	12,0	13,5	15,6	<b>16,1</b>	12,8	14,1	<b>13,5</b>	15,5	<b>15,7</b>	11,1	11,6	6,8
ASt	6,9	8,4	<b>12,5</b>	8,3	<b>7,1</b>	7,8	7,8	<b>8,3</b>	7,1	6,5	<b>3,4</b>	4,8	8,2
StCu	20,9	15,0	13,5	14,4	11,2	7,5	7,6	6,5	<b>6,4</b>	12,8	19,5	<b>21,2</b>	12,8
Nb	33,3	23,4	23,0	15,9	14,6	<b>13,8</b>	14,7	15,8	18,0	22,9	32,5	<b>37,9</b>	21,7
Cu	4,2	4,4	<b>6,1</b>	9,9	12,8	<b>14,1</b>	<b>14,3</b>	13,9	14,3	11,8	8,3	5,1	11,8
CuNb	<b>0,6</b>	1,6	0,5	3,3	8,8	11,5	11,6	<b>14,1</b>	11,5	7,0	2,6	0,3	8,0
St	5,3	<b>6,6</b>	4,0	3,4	<b>1,3</b>	2,0	2,2	2,5	3,5	<b>4,6</b>	4,1	4,3	3,3

Tab. N:o III.

*Totalfrekvens för åren 1891—96, årlig gång.  
Gesamt/frequenz in den Jahren 1891—96, jährlicher Gang.*

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	År Jahr
Ci	79	268	280	360	575	930	858	623	424	224	142	82	4845
CiSt	164	366	474	499	862	987	818	685	459	285	196	119	5914
CiCu	53	98	103	208	385	563	575	375	230	114	66	49	2819
ACu	215	288	342	666	899	920	1129	947	690	485	229	220	7030
ASt	127	230	458	507	442	492	562	560	460	444	330	221	4833
StCu	392	342	323	593	563	377	388	287	200	427	436	539	4867
Nb	1060	858	969	860	1304	1227	1472	1464	1320	1219	1132	1128	14013
St	78	101	87	80	44	77	106	101	139	177	70	58	1118
Cu	55	61	104	363	785	1227	1189	1115	798	404	150	60	6311
CuNb			118		439	679	856	845	436		183		3556
≡	332	325	398	408	271	228	135	95	228	467	461	222	3570

Tab. N:o IV.

*Årlig gång, uttryckt i % av summorna i Tab. VI, per månad.  
Jährlicher Gang, in % von den Summen in Tab. VI, pro Monat.*

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	År Jahr
Ci	4,7	14,7	13,3	14,5	16,9	<b>25,6</b>	23,1	18,0	15,6	10,0	7,8	4,6	15,6
CiSt	9,7	19,9	22,4	20,2	25,1	<b>27,1</b>	22,2	19,8	16,8	12,8	10,7	6,7	19,2
CiCu	3,1	5,4	4,9	8,4	11,3	<b>15,5</b>	<b>15,5</b>	10,8	8,5	5,1	3,6	2,7	9,1
ACu	12,7	15,7	16,2	26,8	26,3	25,3	<b>30,4</b>	27,3	25,3	21,7	12,5	12,3	22,7
ASt	7,5	12,6	<b>21,7</b>	20,4	12,9	<b>13,5</b>	15,1	16,2	16,9	<b>19,8</b>	18,0	12,3	15,5
StCu	23,2	18,7	15,3	<b>23,9</b>	16,5	14,3	14,3	8,3	7,4	19,1	23,8	<b>20,2</b>	15,6
Nb	<b>63,8</b>	47,0	45,9	34,6	38,2	<b>33,8</b>	39,7	42,3	48,5	54,6	62,1	63,5	45,5
St	4,6	<b>5,1</b>	4,1	3,2	1,3	2,1	2,9	2,9	5,1	<b>7,9</b>	3,8	3,2	3,6
Cu	3,3	3,3	4,9	<b>14,6</b>	23,0	<b>33,8</b>	32,0	32,2	29,3	<b>18,1</b>	8,2	3,4	20,3
CuNb			1,5			12,9	18,7	23,1	<b>24,4</b>	16,0		3,1	
≡(san- nolikhet i %)	7,6	8,0	9,1	<b>9,5</b>	6,2	5,3	3,1	2,2	5,3	<b>10,7</b>	10,7	5,1	—

### Tab. N:o V.

### *Molnformfrekvens under dagen (kl. 9—15), 1891—96.*

### Wolkenformfrequenz am Tage (9 Uhr—15 Uhr), 1891—96.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Ar
Ci	45	174	144	181	224	<b>298</b>	263	226	183	125	87	53	2003
CiSt	91	166	<b>210</b>	158	204	<b>289</b>	208	187	159	133	92	53	1900
CiCu	42	56	48	84	103	<b>171</b>	139	159	93	59	43	41	1038
ACu	148	160	179	240	262	280	368	<b>379</b>	273	253	<b>131</b>	158	2831
ASr	73	136	<b>252</b>	<b>252</b>	178	<b>175</b>	222	231	233	<b>301</b>	239	166	2458
StCu	233	162	108	<b>137</b>	56	39	37	48	44	211	306	<b>343</b>	1724
Nb	773	517	551	<b>360</b>	439	371	433	485	581	662	<b>820</b>	812	6804
St	48	44	<b>51</b>	42	<b>13</b>	35	49	42	76	<b>117</b>	43	31	591
Cu	33	35	64	197	362	518	<b>528</b>	516	449	234	95	39	3070
CuNb		60			213	261	335	<b>351</b>	234		71		1525

Tab. N:o VI.

*Frekvens av dominerande former för åren 1891–96, årlig gång.*

*Frequenz der überwiegenden Formen in den Jahren 1891—96,  
jährlicher Gang.*

Tab. N:o VII.

Totalfrekvens för åren 1891—96, daglig gång.  
Årstidssummor.

*Gesamtzahl der Tiere in den Jahren 1891—96, täglicher Gang.  
Jahreszeitsummen.*

Tab. N:o VII. (Forts.)

Tab. N:o VII. (Forts.)

Timme Stunde	7. Nimbus.				8. Stratus.				9. Cumulus.				10. Cumulonimbus.			
	I—IX	II—IV	V—VII	VIII—X	I—IX	II—IV	V—VII	VIII—X	I	II—IX	III—VII	VIII—X	I	II—IX	III—VII	VIII—X
0	11	21	153	49	0	4	7	3	3	2	32	9	2	1	49	4
1	7	17	158	48	2	1	9	5	3	2	31	7	1	1	47	5
2	8	10	173	53	2	0	4	1	2	3	27	6	2	3	62	10
3	13	15	163	64	1	2	4	1	1	3	48	6	5	0	55	15
4	7	35	154	108	1	1	7	5	2	2	60	28	3	0	51	30
5	6	49	147	148	1	3	5	10	4	7	64	43	4	1	51	43
6	8	87	178	195	0	2	6	22	0	6	78	53	3	1	45	35
7	84	134	186	234	1	2	11	28	2	14	85	73	5	4	43	34
8	280	199	179	245	10	10	15	54	10	8	116	96	1	3	56	48
9	338	196	181	250	13	11	16	59	13	17	158	118	0	5	68	60
10	330	204	185	258	27	22	16	39	17	33	187	146	0	3	86	64
11	327	200	179	236	19	25	25	38	23	40	189	179	2	1	105	72
12	320	195	168	227	16	27	22	33	29	47	210	160	6	5	123	96
13	321	204	172	249	16	17	7	21	34	56	225	205	3	8	142	109
14	311	223	183	252	17	20	7	28	35	48	219	202	2	15	144	113
15	348	206	175	246	14	14	4	17	16	55	220	189	2	16	141	133
16	301	172	136	198	21	21	4	18	31	60	297	259	9	12	121	134
17	143	168	149	240	11	23	6	15	27	56	262	230	9	10	126	131
18	41	100	155	190	13	29	9	8	1	30	195	113	0	7	112	103
19	37	79	163	156	12	20	8	4	2	15	166	87	1	5	90	63
20	27	74	165	133	4	6	9	2	1	9	153	57	1	4	70	56
21	23	55	174	100	4	4	10	3	2	9	105	35	1	2	57	32
22	16	23	165	69	0	1	11	1	4	4	42	9	1	0	67	11
23	13	21	162	55	1	3	5	2	3	2	32	7	1	1	63	9
Summa	3320	2687	4003	4003	206	268	227	417	265	528	3201	2317	64	108	1974	1410
Summe	3320	2687	4003	4003	206	268	227	417	265	528	3201	2317	64	108	1974	1410

Tab. N:o VIII.

Daglig gång, uttryckt i % av antalet observationstillfällen per timme och årstid, 1891—96.

Täglicher Gang, in % von den Beobachtungszeiten pro Stunde und Jahreszeit, 1891—96.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10—11	11	12	13	14—15	15—17	16	17	18	19	20	21	22	23		
<b>Ci</b>																									
XI—I . . . .	2,4	4,4	9,0	8,4	3,9	5,4	<b>7,2</b>	5,1	<sup>1)</sup> 8,0	1,7	4,2	3,2													
II—IV . . . .	14,4	7,2	8,1	12,9	14,5	<b>18,7</b>	17,8	16,2	<sup>1)</sup> 16,2	10,2	4,7	6,9													
V—VII . . . .	12,3	18,0	<b>26,3</b>	19,6	21,0	21,0	23,2	<b>24,3</b>	<sup>1)</sup> 29,5	23,5	25,1	12,7													
VIII—X . . . .	7,5	12,3	11,5	15,1	15,7	<b>16,0</b>	14,4	14,7	<sup>1)</sup> 22,7	13,0	12,2	9,7													
<b>CiSt</b>																									
XI—I . . . .	15,7	6,6	11,9	<sup>1)</sup> <b>18,6</b>	6,5	6,6	7,9	7,2	<sup>1)</sup> 11,4	14,9	<b>21,0</b>	13,8													
II—IV . . . .	18,6	<b>18,0</b>	19,4	<sup>1)</sup> <b>22,7</b>	17,3	19,9	19,8	<b>17,0</b>	<sup>1)</sup> 22,2	25,5	<b>32,4</b>	22,7													
V—VII . . . .	26,3	19,1	16,7	<sup>1)</sup> <b>22,2</b>	18,7	<b>18,6</b>	19,1	18,8	<sup>1)</sup> 30,6	33,4	<b>39,3</b>	30,7													
VIII - X . . . .	15,5	<b>13,0</b>	14,8	<sup>1)</sup> <b>19,9</b>	13,6	<b>13,0</b>	13,7	13,5	<sup>1)</sup> <b>24,8</b>	21,7	22,5	14,5													
<b>CiCu</b>																									
XI—I . . . .	2,4	1,1	4,5	<sup>1)</sup> 3,7	2,0	<b>5,3</b>	4,3	2,7	1,3	0,0	<b>7,6</b>	2,1													
II—IV . . . .	6,0	<b>5,8</b>	7,7	<sup>1)</sup> <b>10,0</b>	4,0	9,2	8,0	3,8	4,3	6,6	<b>6,9</b>	6,3													
V—VII . . . .	8,7	14,1	19,3	<sup>1)</sup> <b>22,6</b>	17,4	13,9	12,4	6,7	10,3	14,8	<b>18,8</b>	9,7													
VIII—X . . . .	1,8	4,6	11,3	<sup>1)</sup> 9,8	8,3	<b>11,5</b>	9,5	6,4	<b>8,9</b>	8,6	7,1	3,7													
<b>ACu</b>																									
XI—I . . . .	15,7	18,7	1,5	8,8	10,5	<b>16,0</b>	14,3	10,6	10,8	9,8	<b>21,0</b>	14,9													
II—IV . . . .	25,1	17,3	<b>16,1</b>	18,0	18,1	19,1	20,3	<b>21,9</b>	<b>20,3</b>	21,4	23,0	<b>31,2</b>													
V—VII . . . .	21,6	<b>18,6</b>	24,0	33,1	<b>34,8</b>	26,9	24,2	23,5	26,7	<b>35,0</b>	31,3	23,3													
VIII—X . . . .	25,6	19,5	18,8	23,7	<b>31,4</b>	24,6	24,6	23,9	25,8	<b>30,2</b>	24,7	18,2													
<b>ASt</b>																									
XI—I . . . .	3,6	3,3	7,5	1,4	13,9	12,4	15,3	<b>16,5</b>	13,4	6,3	4,2	8,5													
II—IV . . . .	<b>3,0</b>	3,6	4,8	11,8	18,7	19,6	22,3	<b>25,8</b>	25,0	25,1	6,6	6,8													
V—VII . . . .	10,5	7,5	7,9	10,4	14,3	17,0	16,1	<b>18,2</b>	17,5	15,6	12,7	13,7													
VIII—X . . . .	8,0	<b>4,6</b>	6,8	12,9	20,3	20,6	21,3	<b>22,8</b>	20,1	19,6	11,1	7,1													

<sup>1)</sup> Särskilt tydliga subjektiva störningar.

Besonders deutliche subjektive Störungen.

Tab. N:o VIII. (Forts.)

	0—1	2—3	4—5	6—7	8—9	10—11	12—13	14—15	16—17	18—19	20—21	22—23
<b>StCu</b>												
XI—I . . .	45,8	<b>50,6</b>	40,3	27,5	24,9	25,1	26,5	<b>27,4</b>	19,5	20,7	16,0	33,0
II—IV . . .	34,7	<b>45,3</b>	38,9	22,2	21,6	12,6	13,5	12,9	19,4	23,1	17,5	30,7
V—VII . .	22,4	<b>28,6</b>	27,8	18,3	9,5	2,5	2,7	3,7	4,3	7,7	9,2	21,7
VIII—X . .	<b>20,8</b>	20,6	19,6	16,7	12,5	7,6	9,0	7,4	7,1	6,7	5,4	19,7
<b>Nb</b>												
XI—I . . .	21,7	23,1	<i>19,4</i>	42,7	<b>71,5</b>	70,0	68,5	68,5	58,4	44,9	42,0	30,8
II—IV . . .	22,8	<i>18,0</i>	30,7	41,6	<b>52,0</b>	48,1	47,6	52,0	38,3	30,9	35,4	25,0
V—VII . . .	42,4	<b>43,7</b>	36,9	42,2	39,1	36,7	34,0	35,8	27,5	33,0	35,3	40,2
VIII—X . .	42,9	44,8	50,0	48,9	<b>51,9</b>	49,4	46,6	47,7	41,4	46,5	49,9	46,1
<b>St</b>												
XI—I . . .	2,4	3,3	3,0	0,5	2,7	<b>4,9</b>	3,4	3,2	4,2	<b>14,3</b>	6,7	1,1
II—IV . . .	3,0	1,4	1,5	0,8	2,8	<b>5,6</b>	5,2	4,1	5,0	<b>8,4</b>	2,7	2,3
V—VII . . .	<b>2,2</b>	<i>1,0</i>	1,5	2,0	3,4	<b>4,1</b>	2,9	1,1	<i>1,0</i>	1,8	2,0	2,0
VIII—X . .	<b>3,6</b>	<i>0,8</i>	2,9	5,7	<b>11,8</b>	7,7	5,3	4,4	3,1	1,6	1,1	1,1
<b>Cu</b>												
XI—I . . .	7,2	3,3	8,9	0,9	2,7	4,3	<b>6,7</b>	5,3	<sup>1)</sup> 7,6	1,7	2,5	7,5
II—IV . . .	2,4	4,3	3,3	3,8	3,3	8,7	12,3	<b>12,5</b>	<sup>1)</sup> 12,1	7,8	4,9	3,4
V—VII . . .	8,6	9,7	15,2	18,9	29,8	37,9	43,5	<b>43,9</b>	<sup>1)</sup> 54,3	37,5	26,9	9,1
VIII—X . .	7,1	4,6	13,9	14,4	22,4	32,5	35,8	<b>37,4</b>	<sup>1)</sup> 46,2	26,9	19,7	5,9
<b>CuNb</b>												
XI—I . . .	3,6	7,7	10,4	<sup>1)</sup> 3,7	0,1	0,2	1,0	0,4	2,4	0,6	1,7	2,1
II—IV . . .	1,2	2,2	<i>0,4</i>	<sup>1)</sup> 0,9	1,1	0,5	1,6	<b>3,8</b>	2,5	2,1	1,6	0,6
V—VII . . .	13,1	15,2	12,5	<b>10,2</b>	13,5	19,2	26,4	<b>28,5</b>	24,0	21,0	13,2	16,0
VIII—X . .	4,0	9,6	14,3	<sup>1)</sup> 7,9	11,3	13,6	20,0	23,6	<b>25,0</b>	22,3	18,8	7,4

<sup>1)</sup> Jämför föreg. sida.

Vgl. vorhergeh. Seite.

Tab. N:o IX.

Daglig gång, uttryckt i % av sammorna i Tab. XI per timme. (Två timmars medeltal.)  
 Täglicher Gang in % von den Summen in Tab. XI pro Stunde. (Zweistündige Mittelwerte.)

	0—1	2—3	4—5	6—7	8—9	10—11	12—13	14—15	16—17	18—19	20—21	22—23	Medeltal Mittel
Gi . . . . .	10,8	14,6	18,1	15,6	11,0	15,3	<b>15,7</b>	15,2	19,9	15,7	16,5	<b>10,5</b>	15,6
CiSt . . . . .	22,2	17,1	16,4	<b>21,1</b>	11,1	14,4	15,1	<b>14,1</b>	23,0	26,7	<b>22,6</b>	25,0	19,2
CiCu . . . . .	6,6	10,3	<b>14,5</b>	13,7	8,3	10,1	8,8	<b>5,0</b>	6,7	10,0	<b>12,8</b>	7,5	9,1
AtCu . . . . .	22,3	18,7	20,2	<b>24,6</b>	24,3	21,8	<b>20,0</b>	20,1	21,6	<b>28,5</b>	27,2	22,6	22,7
AStr . . . . .	8,4	<b>6,2</b>	7,7	10,8	16,8	17,4	18,7	<b>20,7</b>	19,1	18,2	10,5	10,3	15,5
StCu . . . . .	25,5	<b>30,5</b>	27,9	19,4	16,8	11,8	12,6	12,6	11,7	11,8	<b>10,2</b>	23,1	15,6
Nb . . . . .	38,0	39,9	39,4	44,2	<b>53,7</b>	45,8	48,8	50,8	40,0	37,3	39,1	38,5	45,5
St. . . . .	2,5	<b>1,1</b>	2,0	2,9	5,4	<b>5,6</b>	4,3	2,9	3,2	<b>4,1</b>	2,2	1,8	3,6
Cu . . . . .	7,3	7,6	12,6	12,6	15,4	21,6	25,4	<b>25,7</b>	32,4	24,6	19,2	7,5	20,3
CuNb . . . . .	9,0	12,2	11,1	7,0	<b>6,9</b>	8,9	13,0	<b>14,8</b>	14,7	15,2	11,5	11,3	11,5
≡ (sammolkhet i %)	<b>3,6</b>	4,0	5,0	11,8	<b>12,0</b>	8,6	6,1	<b>5,8</b>	<b>9,5</b>	6,2	5,6	3,6	—

Tab. N:o X.

*Totalfrekvens för åren 1891—96, dagligen gång.  
Gesamtzahl der Tagesgänge im Jahre 1891—96.*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	S:a S:e
Ci. . .	70	76	108	138	163	166	222	238	249	288	289	305	292	296	284	384	365	195	190	171	144	85	59	63	4 815
CiSt . .	91	118	110	163	226	302	245	246	256	288	302	270	277	261	424	426	333	325	314	311	189	152	130	5914	
CiCu . .	36	57	72	111	128	143	199	146	140	196	181	212	117	95	96	127	121	112	133	136	112	57	45	44	2 819
ACu . .	138	104	131	153	183	271	338	402	445	413	410	426	369	373	395	393	118	366	327	291	233	166	142	133	7 030
ASi. . .	60	32	46	54	73	109	160	285	302	327	328	313	396	400	392	367	349	259	191	114	89	76	65	43	4 833
StCu . .	164	181	212	219	241	205	276	278	307	292	221	227	253	283	251	228	211	164	130	105	91	160	155	143	4 807
Nb . . .	230	214	255	304	350	468	638	903	965	977	942	910	946	969	975	807	700	486	435	399	352	273	251	234	14 013
St. . .	17	7	8	14	19	30	42	89	99	99	104	107	98	61	72	49	64	55	59	41	21	13	11	14	1 118
Cu . . .	43	38	58	92	118	137	174	230	306	383	431	446	520	504	480	647	575	339	270	220	151	59	41	46	6 311
CuNb . .	54	77	75	84	99	84	86	108	133	153	180	230	262	274	292	276	222	159	131	92	79	74	56	5556	
≡ . . .	82	80	95	96	121	247	271	276	249	209	167	137	129	122	129	214	201	145	126	132	113	81	75	73	3 570

XII. N:o 12.

Frekvens av dominerande former før åren 1891–96, daglig gjeng.  
Frequenz der überwiegenden Formen in den Jahren 1891–96, täglicher Gang

Tab. N:o XII.

Årlig gång i Epsom, uttryckt i % av antalet observationer per månad för åren 1903—10, enl. Russell.  
Jährlicher Gang in Epsom in % der Beobachtungen pro Monat in den Jahren 1903—10, nach Russell.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	År Jahr
Ci . . . . .	6,6	7,3	7,7	11,0	12,7	13,0	<b>14,6</b>	12,9	12,5	10,1	6,5	7,1	10,2
CiSt . . . . .	9,0	11,3	9,3	10,7	<b>11,8</b>	10,9	9,1	8,4	9,7	<b>10,7</b>	7,7	8,0	9,7
Cimac. . . . .	0,5	0,3	0,3	0,8	1,1	1,9	<b>2,0</b>	1,8	0,7	<i>0,3</i>	0,7	0,9	0,9
CiCu . . . . .	3,9	5,3	4,7	6,2	9,0	13,0	<b>14,2</b>	11,1	10,4	7,5	4,6	4,1	7,8
ACu . . . . .	5,0	<b>5,8</b>	3,7	4,3	3,7	3,4	2,6	4,5	<b>6,1</b>	5,8	5,6	3,2	4,5
ASt. . . . .	9,7	<b>14,5</b>	10,5	11,9	13,8	9,0	12,3	12,8	10,9	<b>14,0</b>	<i>8,3</i>	12,1	11,6
CuSt . . . . .	0,2	0,0	0,4	1,1	1,4	<b>2,5</b>	2,1	1,5	0,9	0,4	0,2	0,1	0,9
SiCu . . . . .	<b>7,3</b>	7,2	1,9	4,0	3,2	3,1	2,2	1,2	1,7	<b>7,1</b>	2,3	4,2	3,8
Nb . . . . .	11,1	<i>11,0</i>	<b>12,8</b>	8,1	7,7	9,9	8,2	8,2	7,7	<b>16,7</b>	12,8	14,4	10,8
FrNb. . . . .	5,9	6,4	5,6	5,3	3,3	4,7	3,5	3,4	2,8	7,8	4,5	<b>8,1</b>	5,1
FrdCu . . . . .	1,4	<b>2,8</b>	1,4	1,9	1,7	<i>1,4</i>	2,3	2,9	<b>2,7</b>	2,3	<i>0,9</i>	1,8	1,9
Su. . . . .	22,0	16,8	<i>11,0</i>	14,6	<b>17,0</b>	15,7	18,8	<i>11,9</i>	24,5	17,6	<b>30,6</b>	30,5	19,2
≡ . . . . .	6,9	0,8	0,9	0,2	0,7	0,3	0,2	<i>0,1</i>	4,2	3,9	<b>8,8</b>	5,9	2,7
Cu . . . . .	5,2	11,4	16,9	22,7	23,3	26,2	<b>26,3</b>	24,4	17,7	11,7	<i>4,6</i>	4,7	16,2
CuNb. . . . .	5,2	6,8	7,6	11,3	11,6	15,3	13,5	<b>17,5</b>	7,5	10,0	<i>4,9</i>	5,8	9,8

Daglig gång i Epsom uttryckt i % av antalet observationer per timme, end. Russell. (Tre timmars medeltal).  
 Täglicher Gang in Epsom in % der Beobachtungen pro Stunde, nach Russell.  
 (Zweistündige Mittelwerte)..

	0—1	2—3	4—5	6—7	8—9	10—11	12—13	14—15	16—17	18—19	20—21	22—23	Medelta Mittel
Cn . . .	3,8	3,0	5,0	8,6	12,3	14,0	13,8	15,6	14,5	11,0	5,6	10,2	
CiSt . . .	5,4	3,7	5,3	9,1	11,4	13,0	11,8	11,4	12,5	13,5	11,7	7,9	9,7
Cimac . . .	0,1	0,1	0,1	0,6	1,5	1,5	1,0	1,1	1,5	2,1	1,3	0,3	0,9
CiCu . . .	3,2	2,2	3,8	6,8	9,9	12,6	10,6	9,9	11,0	11,4	8,1	4,5	7,8
ACu . . .	1,8	0,8	1,7	5,1	7,6	6,9	5,5	5,1	5,4	4,9	3,5	4,5	
ASt. . .	7,6	5,2	7,5	11,9	12,6	12,7	12,9	13,2	14,6	15,8	14,7	11,4	11,6
CuSt . . .	0,1	0,1	0,1	0,6	0,9	0,7	0,8	1,4	1,9	2,4	1,5	0,5	0,9
SiCu . . .	1,5	1,2	2,5	5,5	5,2	5,2	5,0	4,7	4,7	4,0	3,1	2,3	3,8
Nb . . .	8,5	7,8	10,2	12,6	12,7	12,7	11,0	10,2	11,0	11,4	11,2	10,6	10,8
FrNb . . .	2,2	1,3	3,1	8,3	9,7	8,2	6,3	5,3	4,8	4,5	4,1	3,7	5,1
FrCu . . .	0,1	0,0	0,4	3,7	6,0	3,8	2,4	1,8	1,5	1,3	0,8	0,6	1,9
St. . . .	16,6	17,3	20,7	23,5	21,7	18,1	15,9	16,1	18,9	22,6	22,4	17,2	19,2
≡ . . . .	2,8	2,8	3,8	4,3	3,4	2,4	1,5	1,3	1,8	2,1	2,7	3,2	2,7
Cu . . . .	0,6	0,6	1,0	7,8	19,0	37,2	44,7	40,8	28,8	11,1	2,4	1,1	16,2
CuNb . . .	2,1	2,4	3,3	4,8	7,3	11,9	18,8	22,0	20,6	13,6	7,1	3,2	9,8

## Studien über das Auftreten der verschiedenen Wolkenformen in Helsingfors.

### *Übersicht der Ergebnisse.*

Die Untersuchung will ein Beitrag zu der Frage über die periodischen Erscheinungen der Wolkenformen liefern. Hauptsächlich werden 6 jährige (1891—96) nach der Klassifikation HILDEBRANDSSON's, KÖPPEN's und NEUMAYER's, ausgeführte stündliche Beobachtungen in Helsingfors, benutzt. Des Vergleiches wegen ist auch der jährliche Gang für 1883—90 berechnet, eine Zeit, wo noch die Wolkentafeln WEILBACH's als Vorbild dienten. Vergleiche zwischen den beiden Reihen (S. 5—6 und 24—25) mit späteren Jahren (S. 7) und mit anderen gleichzeitigen Bestimmungen (S. 8) zeigen, dass Veränderungen im Laufe der Zeit stattgefunden sind.

Ausser solchen Veränderungen, die auf Klassifikation und individuelle Auffassungsfähigkeit beruhen, treten hier, wie gewöhnlich, Störungen von u. a. drei wichtigen Arten auf, erstens durch Dejourzeiten (Tab. am S. 10) welche speziell den täglichen Gang stören, zweitens durch den Einfluss der Dämmerung, wodurch ein grosser Teil der Wolkenformbestimmungen in der Nacht unmöglich wird und drittens durch die Verdunkelung der höheren Wolkenformen durch den niedrigeren. Auf Grund des ersten Fehlers sind speziell gewisse Stunden am Tage so abweichend hervorgetreten, dass sie unbeachtet gelassen werden müssen (Tab. S. 11—12). Um teilweise den Einfluss des Dunkels zu eliminieren sind die Zahlen teils (Tab. II, IV, VIII und IX) auch in % von sämtlichen Wolkenformbeobachtungen ausgedrückt, teils getrennt für die hellen Zeiten des Jahres und Tages behandelt (Tabb. V und VII, Monate V—VII). Die dritte Störung bleibt mit unbestimmbaren Betrag übrig.

Sowohl der jährliche (Tab. I—VI) als der tägliche Gang (Tab. VII—XI) zeigt 3 Haupttypen, den Wärme-, den Kälte- und den doppelperiodischen Typus; die zwei ersten wahrscheinlich reelle, der doppelperiodische auch für niedrigere Wolken St,  $\equiv$  und teilweise Nb reell, aber für höhere Formen wahrscheinlich durch die zwei verkleinernden Faktoren, Finsternis der Nacht und Cu Dämmerung des Tages bedingt. Die folgende Tabelle zeigt in Hauptzüge die Ergeb-

nisse der Untersuchung des jährlichen und täglichen Ganges der verschiedenen Wolkenformen in Helsingfors.

	Jährlicher Gang		Täglicher Gang	
	Typus	Undeutlicher	Typus	Undeutlicher
Wärmequelle . . .	Cu, CuNb	Ci, CiSt, CiCu, ACu	Cu, CuNb	Ci, ASt
Kälte . . . . .	StCu	Nb	StCu	Nb
Doppelper. Wolke	St, ASt		ACu	CiCu, CiSt, St

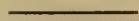
Die gleichen Typen sind schon von FRITSCHI angedeutet, und ergeben sich in RUSSELL's Berechnungen für Epsom. (Tab. S. 36—37).

EKHOLM's und HAGSTRÖM's Ergebnisse CiSt und CiCu betreffend (Tab. S. 23) scheinen nicht allgemeingültig zu sein.

#### *Erläuterung der Tabellen.*

Der jährliche Gang ist durch die Tabellen N:ris I—VI ausgedrückt. Die Tab. N:ris I und II geben den jährlichen Gang, Tab. N:o I in Tagen mit entspr. Wolkenform im Monatsmittel, Tab. N:o II in % der Gesamtzahl der Wolkenformtage, an, sowohl für die Periode 1883—1890 als für die Jahre 1891—1896. In der Tabelle N:o III ist die Gesamtfrequenz in Monatssummen (sämtliche Beobachtungen) in den Jahren 1891—1896 wiedergegeben. Tab. N:o IV zeigt den jährlichen Gang in % von der Anzahl der Beobachtungen mit Wolkenformbestimmung zwecks Elimination des Dunkels. In der Tab. N:o V ist der Einfluss des Dunkels dadurch entfernt dass nur Beobachtungen in den hellen Stunden des Tages mitgerechnet sind. Die Tabelle N:o VI giebt schliesslich die Frequenz der überwiegenden Wolkenform an. Bei der Diskussion sind in erster Linie die Tabelle N:ris IV und V beachtet.

Im täglichen Gang entsprechen N:ris X und IX, N:ris III und IV (siehe oben). Die Tabellen N:ris VII und VIII geben die Frequenz Jahreszeitsweise an, jene in Jahreszeitssummen, diese in % wie oben. Schliesslich giebt die Tabelle N:o XI die Frequenz der überwiegenden Form an.





# Messungen von Restitutionskoeffizienten

von

E. J. NYSTRÖM.

(Mitteilungen aus dem physikalischen Laboratorium der Universität  
Helsingfors. N:o 58).

(Leitung: Prof. Dr Hj. Tallqvist).

(Am 19 Februar 1923 von Hj. Tallqvist und A. F. Sundell mitgeteilt).

Die hier beschriebene Arbeit ist eine Fortsetzung und Vervollständigung einer vom Herrn E. ENWALD hier ausgeführten Experimentaluntersuchung über Restitutionskoeffizienten<sup>1)</sup>. Es wurden auch dieselben Apparate und Messungsmethoden von mir wie von Herrn ENWALD benutzt. Die Fig. 1, 2 und 3 zeigen den Apparat als direkter Fallapparat und als Pendelfallapparat. In Bezug auf die nähere Anordnung der Bestimmungen sehe man auch Herrn ENWALD's Arbeitsbeschreibung.

Die Arbeiten über Restitutionskoeffizienten sind sehr spärlich und wenig genau. Einige historische Notizen kommen vor bei ENWALD; in TODHUNTER's grossem Werke: »A History of the Theory of Elasticity» sind Untersuchungen von SAMUEL HAUGHTON erwähnt, welche in den Proceedings der Royal Irish Academy, vol. VIII veröffentlicht sind und gemäss welchen der Restitutionskoeffizient  $\varepsilon$  mit wachsender Stossgeschwindigkeit abnehmen würde, ferner Experimente von MORIN, veröffentlicht in Comptes Rendus T. VIII, nach welchen  $\varepsilon$  dagegen unveränderlich ausgefallen ist, so genau wie es die Versuche zu schliessen erlauben. Diese Frage ist also noch unentschieden.

<sup>1)</sup> Bestimmung von Restitutionskoeffizienten. Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math. I, 3, 1922.

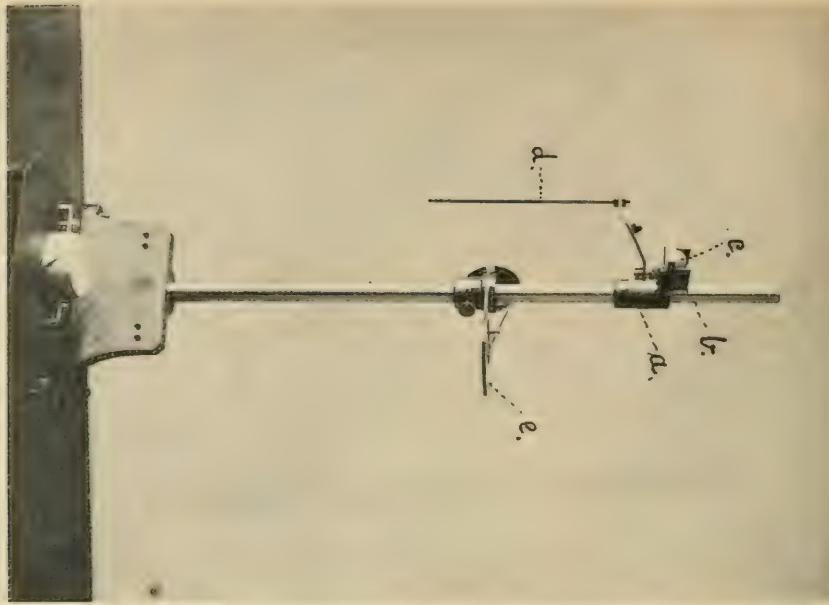


Fig. 1.

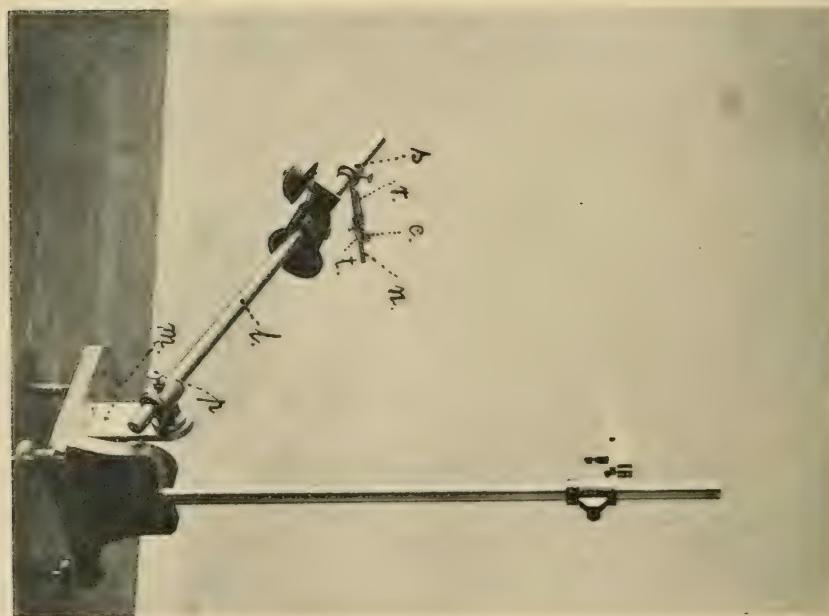


Fig. 2.

Die Arbeit des Herrn ENWALD wurde ausgeführt mit Kugeln aus Elfenbein, Stahl, Ebenholz, Buxbaum, Weissbuche, Eiche, Fichte, Tanne und Ahorn, welche immer gegen eine Stossplatte aus demselben Material fielen, was leider in der Beschreibung nicht ganz deutlich



Fig. 3.

oder richtig überall angegeben ist. Es gab Stahlkugeln mit drei verschiedenen Durchmessern und es zeigte sich, dass der Restitutionskoeffizient mit wachsendem Durchmesser oder also wachsender Masse der Kugel abnahm.

Die hier beschriebenen Versuche galten besonders die Abhängigkeit des Restitutionskoeffizienten von der Stossgeschwindigkeit (oder Fallhöhe) und von der Masse der stossenden Kugel und gaben ein

ziemlich bestimmtes, wenn auch nicht ganz endgültiges Resultat, wovon später. Sie umfassten Kugeln aus gehärtetem Stahl, Elfenbein, Ebenholz und Buxbaum, welche gegen Stossplatten aus demselben Material fielen, aber ausserdem noch alle Kombinationen mit Kugel aus einem und Stossplatte aus einem anderen dieser Materiale.

Bezeichnet  $h$  die Fallhöhe,  $h_1$  die Zurückwerfungshöhe der Kugel, so ist der Restitutionskoeffizient

$$(1) \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{h_1}{h}}.$$

Die direkten Fallversuche wurden nach dieser Gleichung berechnet. Bei den Pendelversuchen war es dagegen mehr praktisch, eine etwas abweichende Art der Bestimmung zu benutzen. Es sei in Fig. 4  $k$  die der Fallhöhe  $h$  entsprechende Kreissekante der Pendelbahn,  $h_1$  die Zurückwerfungshöhe und  $k_1$  die dazu gehörende Kreissekante,  $r$  der Radius des Kreises, so erhält man aus den beiden ähnlichen Dreiecken  $BGD$  und  $DHB$

$$h : k = k : 2r$$

oder

$$h = \frac{k^2}{2r}.$$

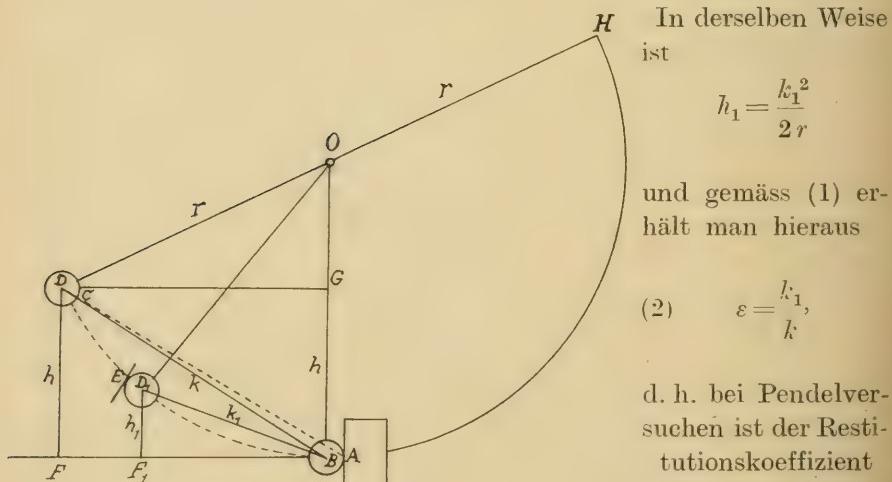


Fig. 4.

In derselben Weise ist

$$h_1 = \frac{k_1^2}{2r}$$

und gemäss (1) erhält man hieraus

$$(2) \quad \varepsilon = \frac{k_1}{k},$$

d. h. bei Pendelversuchen ist der Restitutionskoeffizient gleich dem Verhältnis zwischen den

beiden Kreissekanten derjenigen Bögen, die die Kugel beschreibt nach dem Zurückwerfen und beim Fallen bez.

Lässt man die Kugel nach dem Zurückwerfen von selbst wieder fallen und ein zweites Mal bis zu dem Punkte  $D_2$  mit der Sekante  $k_2$  zurückgeworfen werden, so hat man

$$k_2 = k_1 \varepsilon = k \varepsilon^2,$$

allgemeiner in derselben Weise  $k_n = k \varepsilon^n$  und

$$(3) \quad \varepsilon = \sqrt[n]{\frac{k_n}{k}}.$$

Jedoch ergeben sich bei derartigen Versuchen durch den Schlag der Kugel gegen dieselbe Stelle der Stossplatte so grosse elastische Formänderungen, dass die Gleichung (3) kaum genauere Werte wie (1) liefern würde. Bei den Versuchen wurde tatsächlich nur einmalige Zurückwerfung und die Gleichung (2) benutzt.

Man misst nicht direkt die Sekantenlängen  $k$  und  $k_1$ , sondern statt  $k$  den Abstand  $AC$  von dem Stosspunkte auf der Stossplatte zur Kugel und statt  $k_1$  den Abstand von  $A$  zum Punkte  $E$ , wo die zurückgeworfene Kugel die verstellbare Membran des Messapparates berührt. Es sei  $d$  der Durchmesser der Kugel. Bei den Versuchen variierte die Pendellänge zwischen 50 und 53 cm, die Sekante  $k$  zwischen 28 und 53,75 cm, der Durchmesser  $d$  der verwandten Kugeln zwischen 1,19 und 2,6 cm. Durch Zeichnen in natürlichem Massstab wurde ermittelt, dass die Differenz  $k - AC$  immer zwischen 0 und 1,5 mm, die Differenz  $k_1 - (AE - d)$  zwischen 0 und 1 mm lag. Für diese kleinen Unterschiede konnte wenn nötig korrigiert werden. Alle Abstände wurden auf 0,1 mm genau abgelesen. Die Einstellung der Membran ist aber schwierig und nicht bis auf 0,1 mm zuverlässig. Es entstehen hierdurch kleine Fehler im dritten Ziffer der Werte von  $\varepsilon$ . Indem für jeden Wert  $k$  fünf Versuche und fünf entsprechende  $k_1$ -Bestimmungen ausgeführt wurden, ergab sich ein wahrscheinlicher Fehler des Restitutionskoeffizienten bei den Pendelversuchen von höchstens 0,001. Versuche bei verschiedenen  $k$ -Werten gaben aber weit grössere Unterschiede, die ja wenigstens zum Teil reell und systematisch sein müssen. Bei den direkten Fallversuchen war der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes aus fünf Bestimmungen etwas

grösser und zwar höchstens 0,002. Eine Schätzung des Einflusses des Luftwiderstandes zeigt, dass derselbe hier nicht in Betracht kommt.

Zuerst wurden Pendelversuche ausgeführt mit drei verschiedenen Stahlkugeln, einer Elfenbeins- und einer Buxbaumkugel, wobei die Stossplatte immer aus demselben Material wie die Platte war, und zwar mit verschiedenen Fallhöhen, insoweit der Apparat es ermöglichte. Statt der Fallhöhe wird in den Tabellen unten die Sekante  $k$  angeführt. Aus derselben konnte die Fallhöhe graphisch in einer besonderen grossen Zeichnung ermittelt werden. Die Durchmesser der Kugeln sind weiter unten angegeben. Alle Längen sind in cm gerechnet.

Stahlplatte —	$k$ cm	31,64	36,25	39,49	43,28	46,45
Stahlkugel N:o 2	$\varepsilon$	0,928	0,928	0,924	0,925	0,924
Stahlplatte —	a) $k$ cm	31,86	35,56	40,21	43,43	46,43
Stahlkugel N:o 4	$\varepsilon$	0,899	0,900	0,905	0,895	0,896
	b) $k$ cm	31,92	37,52	42,43	53,73	
	$\varepsilon$	0,887	0,886	0,885	0,890	
Stahlplatte —	$k$ cm	31,99	37,79	42,83	46,40	48,35
Stahlkugel N:o 6	$\varepsilon$	0,840	0,843	0,845	0,847	0,848
Elfenbeinplatte —	$k$ cm	34,50	37,73	40,28	42,61	48,38
Elfenbeinkugel N:o 2	$\varepsilon$	0,809	0,807	0,806	0,829	0,795
Ebenholzplatte —	$k$ cm	34,93	39,80	43,46	49,78	52,72
Ebenholzkugel N:o 2	$\varepsilon$	0,820	0,812	0,811	0,807	0,770

Es zeigt sich somit, dass der Restitutionskoeffizient bei den hier benutzten Fallhöhen, bei welchen die Stossgeschwindigkeit kleiner wie 2,25 m sek. war, ziemlich konstant ist, mit der Genauigkeit, die aus den Versuchen zu erwarten ist. Sicher ist dasselbe auch bei noch kleineren Fallhöhen der Fall.

Um das Verhalten von  $\varepsilon$  bei grösseren Höhenunterschieden zu ermitteln, wurden folgende zwei Versuchsreihen mit dem Fallapparat ausgeführt.

## Elfenbeinplatte—Elfenbeinkugel N:o 2

<i>h</i>	31,34	34,24	36,03	38,83	40,72	50,29	63,37
$\varepsilon$	0,860	0,866	0,854	0,823	0,823	0,829	0,818

## Ebenholzplatte—Ebenholzkugel N:o 2

<i>h</i>	29,19	33,97	36,33	42,60	45,70	50,32	61,48
$\varepsilon$	0,818	0,801	0,796	0,805	0,799	0,798	0,787

Diese beiden Reihen deuten darauf, dass die Restitutionskoeffizienten bei etwas grösseren Fallhöhen mit wachsender Stossgeschwindigkeit abnehmen würden, in Übereinstimmung mit HAUGHTON's Theorie. Die Versuche genügen nicht ein Gesetz dieser Abnahme aufzustellen zu erlauben. Die Erscheinung kann mit einem Überschreiten der Elastizitätsgrenze in Beziehung stehen.

Um die Abhängigkeit des Restitutionskoeffizienten  $\varepsilon$  von der Masse der stossenden Kugel zu ermitteln, wurden vervollständigende Pendelversuche ausgeführt mit 3 neuen Stahlkugeln, 2 neuen Elfenbeinkugeln, 4 neuen Ebenholzkugeln und 5 Buxbaumkugeln. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt, welche auch die Werte der Kugeldurchmesser  $d$  in cm liefern, und zwar hat man hierbei Mittelwerte von  $\varepsilon$  aus allen ausgeführten Reihen benutzt, bei welchen die Fallhöhe eine Grenze von etwa 25 cm nicht überschritten hat, was nach dem oben Gefundenen denselben Wert  $\varepsilon$  ergeben müsste.

## Stahlplatte—Stahlkugeln.

	N:o					
	1	2	3	4	5	6
<i>d</i> cm	1,19	1,50	1,82	1,98	2,06	2,38
$\varepsilon$	0,938	0,926	0,893	0,894	0,878	0,845

*Elfenbeinplatte—Elfenbeinkugeln.*

	N:o		
	1	2	3
<i>d</i> cm	1,78	2,05	2,40
<i>ε</i>	0,823	0,818	0,814

*Ebenholzplatte—Ebenholzkugeln.*

	N:o				
	1	2	3	4	5
<i>d</i> cm	1,86	2,09	2,34	2,53	2,56
<i>ε</i>	0,794	0,804	0,781	0,774	0,763

*Buxbaumplatte—Buxbaumkugeln.*

	N:o				
	1	2	3	4	5
<i>d</i> cm	1,85	2,05	2,22	2,37	2,59
<i>ε</i>	0,760	0,750	0,751	0,744	(0,782)

Die Zahlen zeigen, dass der Restitutionskoeffizient mit wachsendem Rauminhalt der stossenden Kugel abnimmt. Sieht man von der Buxbaumkugel N:o 5 ab, so scheint die Verminderung von  $\epsilon$  annähernd proportional der Volum- oder Massenzunahme zu sein. Graphisch geht dies aus dem Diagramm in Fig. 5 hervor, worin die dritte Potenz des Kugeldurchmessers als Abszisse,  $\epsilon$  als Ordinate gewählt worden ist. Setzt man annäherungsweise

$$(4) \quad \epsilon = \epsilon_0 - a \cdot d^3,$$

so sind  $\epsilon_0$  und  $a$  spezifische Konstanten des betreffenden Materials und zwar  $\epsilon_0$  der Restitutionskoeffizient einer unendlich kleinen Kugel. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde berechnet:

- Stahl .....  $\varepsilon = 0,950 - 0,0079 \cdot d^3$ ,  
 Elfenbein .....  $\varepsilon = 0,829 - 0,0011 \cdot d^3$ ,  
 Ebenholz .....  $\varepsilon = 0,819 - 0,0029 \cdot d^3$ ,  
 Buxbaum .....  $\varepsilon = 0,770 - 0,0019 \cdot d^3$ .

Am stärksten ist die Veränderlichkeit beim Stahl, bedeutend kleiner beim Elfenbein und den harten Holzarten.

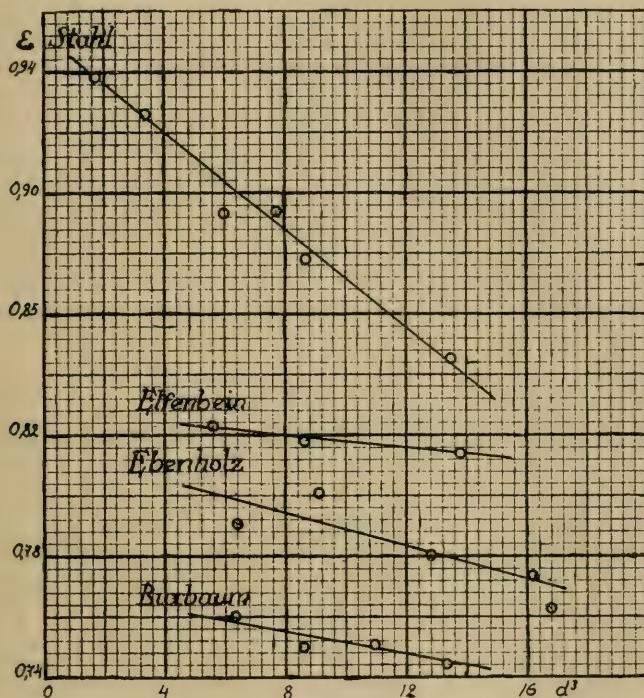


Fig. 5.

Mit dem Pendelapparat wurden noch Bestimmungen von Restitutionskoeffizienten mit Stossplatte und Kugeln aus verschiedenem Material ausgeführt, deren Resultate in der ersten Tabelle unten zusammengestellt sind, nebst früheren Werten für Platte und Kugel aus demselben Material. Für die Kombination Buxbaumplatte-Stahlkugel konnten genauere Werte nicht erhalten werden, weil die Platte durch die kräftigen Stosse beschädigt wurde. Noch wurden einige in der zweiten Tabelle unten zusammengestellte Restitutionskoeffizienten mit dem Fallapparat bestimmt, und zwar mehr zur Kontrolle.

*$\varepsilon$ -Werte aus Pendelversuchen.*

Platte	K u g e l			
	Stahl N:o 2	Elfenbein N:o 2	Ebenholz N:o 2	Buxbaum N:o 2
Stahl . . . . .	0,926	0,863	0,782	0,665
Elfenbein . . . .	0,774	0,818	0,803	0,692
Ebenholz . . . .	0,734	0,760	0,804	0,730
Buxbaum . . . .	0,60	0,722	0,797	0,750

 *$\varepsilon$ -Werte aus Fallversuchen.*

Platte	K u g e l			
	Stahl N:o 2	Elfenbein N:o 2	Ebenholz N:o 2	Buxbaum N:o 2
Stahl . . . . .	--	0,853	0,754	--
Elfenbein . . . .	--	0,823	0,790	--
Ebenholz . . . .	--	0,759	0,800	--
Buxbaum . . . .	--	--	--	--

Die Unterschiede zwischen entsprechenden Zahlen in beiden Tabellen sind:

+ 0,010		+ 0,028	
- 0,005		+ 0,013	
+ 0,001		+ 0,004	

Mit einer Ausnahme sind alle positiv, was davon abhängen mag, dass die Pendelversuche mit kleinerer Fallhöhe (unter 25 cm) ausgeführt wurden als die Fallversuche, bei denen  $h$  rund 40 cm betrug, was von der Beschaffenheit des Apparates abhing.

Man sieht, dass der Wert von solchen Restitutionskoeffizienten, die man reziprok nennen könnte, wie z. B. Elfenbeinkugel gegen Ebenholzplatte und Ebenholzkugel gegen Elfenbeinplatte auch nicht annäherungsweise derselbe ist.

Übrigens sind bei diesen Versuchen alle Koeffizienten etwas kleiner ausgefallen wie bei den Versuchen ENWALD's, ohne dass hierzu eine Ursache angegeben werden konnte.

Die Resultate der die vier verschiedenen Substanzen betreffenden Bestimmungen können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Wenn die Stossgeschwindigkeit kleiner wie ung. 2,25 m/sek. (entsprechend einer Fallhöhe von 25 cm) ist, kann man den Restitutionskoeffizienten als konstant ansehen, d. h. als unabhängig von der Stossgeschwindigkeit; wächst aber die Geschwindigkeit über die angegebene Grenze, vermindert sich  $\epsilon$  bedeutend, wenigstens anfangs.

2. Lässt man ungleich grosse Kugeln aus derselben, homogenen Substanz gegen eine Platte aus demselben Material stossen, so ergibt sich, falls die Geschwindigkeit bei sämmtlichen Kugeln dieselbe ist, dass der Restitutionskoeffizient sich vermindert, wenn das Volumen wächst und zwar so, dass die Verminderung von  $\epsilon$  linear von dem Volumen abhängt.

---

---

Diese Arbeit ist im Herbst 1922 im physikalischen Laboratorium der Universität Helsingfors ausgeführt worden.



# Über die Propionsäuregärung

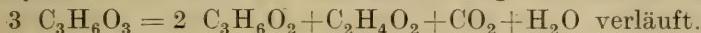
von

ARTTURI I. VIRTANEN.

(Mitteilung N:o 17 aus dem Laboratorium der Butterexportgesellschaft  
Valio m. b. H.).

Am 19. Januar 1923 durch O. Aschan und W. Öholm mitgeteilt.

Beim Abbau der Kohlenhydrate sowie der nahestehenden Substanzen der 3-Kohlenstoffreihe (z. B. Milchsäure) durch Bakterien tritt die Propionsäure, wenigstens in grösseren Mengen, sehr selten auf. Von FITZ<sup>1)</sup> wurde jedoch vor etwa vierzig Jahren eine Gärung von Milchsäure beobachtet, wobei aus der Milchsäure Propion- und Essigsäure, die erstere als Hauptprodukt, entstanden. Ohne genauere Analysen nimmt FITZ an, dass die Gärung nach der Formel



Später isolierten v. FREUDENREICH und ORLA-JENSEN<sup>2)</sup> aus Emmentalerkäse drei verschiedene Typen von stäbchenförmigen Bakterien, die alle milchsaures Kalcium unter Bildung von Propion- und Essigsäure nebst Kohlendioxyd vergärten. Weil die Propionsäure das Hauptprodukt der Gärung war, wurden die Bakterien von diesen Autoren Propionsäurebakterien und die Gärung Propionsäuregärung genannt. Diese Gärung nehmen v. FREUDENREICH und JENSEN als Ursache der Lochbildung der Käse an und zwar mit guten Gründen. Es findet sich nämlich während der Lochung nicht mehr Milchzucker, sondern nur aus dem Zucker entstandene Milchsäure in dem Käse, und das Gas, das die Löcher bildet, muss darum aus der Milchsäure durch Gärung entstehen. Diese Auffassung von der Lochbildung wurde

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 11. 1896 (1878).

<sup>2)</sup> Centralbl. f. Bakteriol. Abt. II. 17. 529 (1906).

besonders durch den Nachweis bestätigt, dass das Gas in den Löchern reines Kohlendioxyd ist.<sup>1)</sup>

Bei der Vergärung von Milchsäure durch die Propionsäurebakterien von v. FREUDENREICH und JENSEN wurde Propion- und Essigsäure in einem Verhältnis von 2 : 1 Mol. gefunden. Das entstandene Gas war reines Kohlendioxyd. Die Reaktionsformel von FITZ wurde dadurch von den genannten Autoren bestätigt. Besonders rein verlief die Propionsäuregärung bei ihrem *Bacterium acidi propionici a*. Alle drei Typen von Propionsäurebakterien vergärten ausser Milchsäure auch Milchzucker in grösserem oder kleinerem Masse.

Der allgemeine Reaktionsverlauf der Propionsäuregärung scheint durch die Arbeiten von FITZ, v. FREUDENREICH und JENSEN erklärt zu sein. Eine genauere Kenntnis des Reaktionschemismus der Gärung gibt es dagegen nicht. Beim Untersuchen eines unlängst von mir isolierten Propionsäurebakteriums richtete ich darum meine Aufmerksamkeit auf diese Seite der Gärung. Besonders wichtig schien es mir dabei zu konstatieren, ob der Abbau des Zuckers auch hier denselben Weg, den NEUBERG bei sehr vielen Gärungen festgestellt hat, nimmt oder ob man bei dieser Gärung andere Zwischenstufen finden kann. Über diese Arbeiten wird in vorliegender Untersuchung berichtet.

Über die Isolierung, die morphologischen Eigenschaften und das kulturelle Verhalten des Bakteriums sind die näheren Angaben im experimentellen Teil zu finden. Hier sei nur erwähnt, dass mein Bakterium hauptsächlich nur durch sein Vermögen, einen braunen Farbstoff in seinen Kulturen zu bilden, von den Propionsäurebakterien von v. FREUDENREICH und JENSEN verschieden ist.

Die Gärung der Milchsäure wurde in einer Ca-Laktat-Nährlösung, deren Zusammensetzung in dem experimentellen Teil erwähnt ist, untersucht. Bei Gärungen, die unter gewöhnlichem Watteverschluss ausgeführt wurden, fand sich Propion- und Essigsäure stets in dem Verhältnis 2 : 1 Mol. Die Gesamtmenge der beiden Säuren entsprach ziemlich genau der ursprünglichen Milchsäuremenge, sodass keine anderen Säuren, die Kohlensäure ausgenommen, gebildet waren. Das von mir isolierte Bakterium vergärt also die Milchsäure genau nach der Formel von FITZ und ist ein *typisches Propionsäurebakterium*.

Bei quantitativer Bestimmung der Propion- und Essigsäure wurde folgende Methode angewandt. Die mit Schwefelsäure angesäuerte

---

<sup>1)</sup> CLARK, U. S. department of Agriculture Bureau of Animal Industry. Bulletin 151, 1912.

Nährlösung wurde mit Wasserdampf destilliert und die Destillation so lange fortgesetzt, bis alle flüchtigen Säuren sicher überdestilliert waren. Das mit Bariumhydroxyd gegen Phenolphthalein titrierte Destillat verdampfte man zum kleinen Volumen und säuerte mit einer dem gebrauchten Bariumhydroxyd entsprechenden Schwefelsäuremenge an. Nachdem die in einem geschlossenen Kolben einige Stunden stehen gelassene Lösung durch Absetzen des Bariumsulfat-Niederschlages aufgeklärt war, wurde von der klaren Lösung soviel wie möglich in einen Masskolben von 200 ccm gegossen und der Kolben dann mit Wasser gefüllt. Diese Lösung wurde aus einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm destilliert. Es wurde ein Destillat von genau 100 ccm genommen und mit  $\frac{n}{10}$  NaOH titriert. Der Rückstand mit dem Waschwasser des Kühlers wurde mit Wasserdampf so lange destilliert, bis alle flüchtigen Säuren überdestilliert waren. Dieses Destillat mit  $\frac{n}{10}$  NaOH titriert enthält die flüchtigen Säuren, die im Rückstand nach Destillieren der ersten 100 ccm verblieben. Auf diese Weise wurde bestimmt, wieviel Prozente von den flüchtigen Säuren ins Destillat beim Abdestillieren des halben Volums übergehen. Es gehen nun nach WIEGNER<sup>1)</sup> beim Destillieren einer verdünnten Essigsäurelösung auf die Hälfte des Flüssigkeitsvolums 36,6 % von der Säure und von einer Propionsäurelösung 58,5 % von der Säure über. Weil die flüchtigen Säuren in verdünnten wässrigen Lösungen unabhängig voneinander ins Destillat gehen, kann man durch Abdestillieren des halben Volums einer Propion- und Essigsäure enthaltenden Lösung auf Grund der überdestillierenden Säuremengen leicht berechnen, wieviel von den beiden Säuren in der ursprünglichen Lösung vorhanden war. Hier seien einige Destillationen mit reinen Propion-Essigsäurelösungen angeführt:

1. Aus einer Lösung von 200 ccm, die 423,0 ccm  $\frac{n}{10}$  Propionsäure und 205,8 ccm  $\frac{n}{10}$  Essigsäure, zusammen also 628,8 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren enthielt, wurden 100 ccm abdestilliert. Das Destillat brauchte 323,1 ccm  $\frac{n}{10}$  Na OH. Aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} E + P &= 628.8 \\ 0.366 E + 0.585 P &= 323.1 \end{aligned}$$

wobei E = die Anzahl ccm  $\frac{n}{10}$  Essigsäure und P = die Anzahl ccm  $\frac{n}{10}$  Propionsäure, erhält man:

<sup>1)</sup> WIEGNER, Mitteil. Lebensm.-Unters. u. Hygiene vom Schweizer. Gesundheitsamt 10, 156 (1919).

$$424.7 \text{ cem } \frac{n}{10} \text{ Propionsäure}$$

$$204.1 \quad \text{»} \quad \text{»} \text{ Essigsäure.}$$

2. Aus einer Lösung von 200 cem, die 181.0 cem  $\frac{n}{10}$  Propionsäure und 42.9 cem  $\frac{n}{10}$  Essigsäure, zusammen 223.9 cem  $\frac{n}{10}$  Säuren enthielt, wurden 100 cem abdestilliert. Das Destillat brauchte 121.8 cem  $\frac{n}{10}$  NaOH. Es wird erhalten:

$$182.2 \text{ cem } \frac{n}{10} \text{ Propionsäure}$$

$$41.7 \quad \text{»} \quad \text{»} \text{ Essigsäure.}$$

Die Destillationsversuche zeigten, dass man nach der geschilderten Methode mit ziemlich grosser Genauigkeit die Essig- und Propionsäuremengen bestimmen kann.<sup>1)</sup>

Von grosser Wichtigkeit für die Erklärung des Reaktionsschemismus der Propionsäuregärung war es zu konstatieren, in welchem Masse der Luftsauerstoff sekundär auf die Gärung einwirkt. Zu diesem Zweck wurden die Gärversuche sowohl bei reichlichem Luftzutritt als unter vollständig anaëroben Bedingungen ausgeführt. Bei Versuchen, wo durch die Gärflüssigkeit während der Gärung mehrere Male im Tage mit Schwefelsäure gewaschene Luft durchgeleitet wurde, verlief die Gärung ganz ebenso wie unter Watteverschluss, wo durch das entstehende Kohlendioxyd die Luft zum Teil verdrängt wird. *Die reichliche Anwesenheit des Luftsauerstoffs übt also keinen Einfluss auf die Gärung aus.* Man kann darum für sicher halten, dass die Oxydations- und Reduktionsprodukte, die aus der Milchsäure entstehen, einander genau entsprechen müssen. So verhält es sich auch, wenn zwei Moleküle Milchsäure zu Propionsäure reduziert und gleichzeitig ein Molekül Milchsäure unter Abspaltung des Kohlendioxyds zu Essigsäure oxydiert werden.

Unter anaëroben Bedingungen wurde der Verlauf der Gärung einigermassen durch die Verschiebung des Verhältnisses Propionsäure: Essigsäure zugunsten der Propionsäure verändert. Bei Gärung der Milchsäure sowohl in einer Kohlendioxyd- als in einer Wasserstoff-Atmosphäre wurden die Propion- und Essigsäure in dem Verhältnis 3 : 1 Mol. gefunden. Wenn bei der Gärung ausser Essigsäure keine anderen Oxydationsprodukte nachgewiesen werden konnten und das Oxydationsprodukt (Essigsäure) bei dem obenerwähnten Verhältnis (3 : 1) der beiden Säuren dem Reduktionsprodukt (Propionsäure) nicht ent-

<sup>1)</sup> Dass man nach dieser Methode auch andere flüchtige Säuren bestimmen kann, ist selbstverständlich.

spricht, wird von dem Bakterium unter anaeroben Bedingungen sehr wahrscheinlich ein Teil der Milchsäure direkt zu Propionsäure reduziert. Diese Reduktion muss als Vitalleistung der Bakterien betrachtet werden. Die eigentliche Gärung vollzieht sich auch hier auf gleiche Weise wie unter aëroben Bedingungen. Das entstandene Gas war reines Kohlendioxyd.

Das Obige ist auch für die Lochung des Käses von Bedeutung. Während der Lochbildung herrschen in dem Käse anaerobe Verhältnisse — durch die anderen Bakterien ist der Sauerstoff verzehrt geworden —, und es entsteht Kohlendioxyd, wie aus den erwähnten Versuchen hervorgeht, bedeutend weniger als unter aëroben Bedingungen. Angenommen, dass in einem Emmentalerkäse von 80 kg 30 kg Molke mit 5 % Milchzucker bleibt, so wird der Käse 1.5 kg Milchzucker, der unter normalen Bedingungen ziemlich quantitativ zu Milchsäure vergärt, enthalten. Nach der Gärungsformel von FITZ würde von dieser Milchsäuremenge bei der Propionsäuregärung 244 g Kohlendioxyd, entsprechend 132.6 Liter Gas bei 20° C unter 760 mm Druck gemessen, gebildet. Wird dagegen etwa ein Viertel von der Milchsäure, wie bei unseren anaeroben Versuchen, direkt zu Propionsäure reduziert, so wäre die entstandene Gasmenge nur 183 g oder 99.4 Liter Kohlendioxyd.

Ein besonders grosses Interesse bot die *Vergärung des Zuckers* durch das untersuchte Propionsäurebakterium. Die Vergärbarkeit verschiedener Kohlenhydrate durch mein Propionsäurebakterium geht aus folgender Tabelle, wo + Vergärung des in Frage stehenden Kohlenhydrats und — keine Vergärung bedeutet, hervor:

Dextrose	Lävulose	Mannose	Galaktose	Laktose	Saccharose	Maltose
+	+	+	-	+	+	-

Arabinose	Xylose	Mannit
-	+	-

Von den Disacchariden wird also Laktose und Saccharose gespalten, Maltose dagegen nicht.

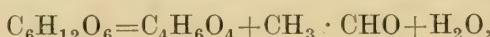
Genauer wurde die Vergärung von Dextrose, die für uns von besonderem Interesse ist, untersucht. Die Gärungserzeugnisse von Laktose, die auch quantitativ bestimmt wurden, sind ja eigentlich Produkte der Gärung von Dextrose, denn auch während längerer Zeit wurde nur die Hälfte des Milchzuckers vergoren, sodass die Galaktose nicht

abgebaut wurde. Dieses wurde auch durch Gärversuche mit reiner Galaktose bestätigt.

Als Gärungsprodukte von Dextrose (und Laktose) entstanden hauptsächlich flüchtige Fettsäuren, die auch hier aus Propion- und Essigsäure bestanden. Das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure wurde gleich 2 : 1 Mol. festgestellt. Die Gesamtmenge der beiden Säuren bei den ausgeführten Gärversuchen entsprach 70—72 % vom verzehrten Zucker.

Ausser den flüchtigen Fettsäuren wurde aus dem Zucker auch Bernsteinsäure gebildet. Die Menge dieser Säure bei den Gärversuchen entsprach ca. 19—28 % von dem vergorenen Zucker. Die Menge der gebildeten Bernsteinsäure scheint am Anfang der Gärung verhältnismässig kleiner zu sein als am Ende. Andere nichtflüchtige Säuren wurden keine gefunden.

Dass bei der Bernsteinsäuregärung von Dextrose auch ein Körper der 2-Kohlenstoffreihe entsteht, ist wahrscheinlich. Die Bildung von Essigsäure, die man erwarten konnte, ist unwahrscheinlich wegen des gefundenen Verhältnisses von Propionsäure zu Essigsäure. Dagegen könnte die Bernsteinsäuregärung nach folgender Formel verlaufen:



wonach neben Bernsteinsäure Acetaldehyd entstehen würde. Es wurde auch tatsächlich in den mit Dextrose versetzten Kulturen Acetaldehyd gefunden. Ob dieser jedoch nach obiger Formel gebildet wird, ist noch nicht aufgeklärt. Nur das darf besonders betont werden, dass der im Gärgut nach Vergärung der ganzen Zuckermenge gefundene Acetaldehyd nicht als Zwischenstufe, sondern als Endprodukt der Gärung betrachtet werden muss. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung wurde in den mit Milchsäure versetzten Kulturen kein Acetaldehyd gefunden.

Von dem Propionsäurebakterium wird also der Hauptteil des Zuckers zu Propion- und Essigsäure, ein kleinerer Teil zu Bernsteinsäure gespalten. Ein analoges Verhalten zeigen die stabförmigen Milchsäurebakterien, die aus Zucker neben Milchsäure stets auch Bernsteinsäure in kleinerer Menge erzeugen.

Als wichtigstes Resultat unserer Gärversuche mit Zucker ergibt sich, dass die Gärungserzeugnisse der eigentlichen Propionsäuregärung des Zuckers, die Propion- und Essigsäure, qualitativ und quantitativ gleich denjenigen der Milchsäure sind. Die Annahme, dass die Propion-

säuregärung des Zuckers über Milchsäure gehe, schien darum sehr wahrscheinlich. Diesem stand jedoch die Tatsache entgegen, dass bei anderen untersuchten biochemischen Abbaureaktionen der Kohlenhydrate niemals Milchsäure als Zwischenstufe konstatiert war. Nach den Untersuchungen von NEUBERG<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern beschreitet die Natur bei den Abbaureaktionen der Kohlenhydrate den Weg über Brenztraubensäure, die eine zentrale Stellung bei Gärungen einnimmt. So z. B. kommt diese Säure resp. deren Aldol als Zwischenstufe der Buttersäure bei den Gärungen sowohl des Zuckers als der Milchsäure vor<sup>2)</sup>.

Da es mithin möglich sein konnte, dass der Abbau des Zuckers auch bei der Propionsäuregärung über die Brenztraubensäure geht, liess ich diese Säure durch das Propionsäurebakterium vergären. Es zeigte sich, dass die Brenztraubensäure leicht durch dieses Bakterium vergaert wurde. Die Gärungsgeschwindigkeit war ziemlich gleich derjenigen der Milchsäure. In Kalciumpyruvinat-Nährlösung entstanden als Gärungsprodukte Propion- und Essigsäure nebst Kohlendioxyd. Die Gärungserzeugnisse waren hier also dieselben wie bei der Gärung der Milchsäure. Das Mengenverhältnis zwischen den Reaktionsprodukten war jedoch nicht gleich. *Aus der Brenztraubensäure entstand nämlich mehr Essigsäure als Propionsäure, indem das Verhältnis zwischen den Säuren ein ganz umgekehrtes war wie bei der Gärung der Milchsäure und des Zuckers.* In verschiedenen Versuchen wurde das Verhältnis Propionsäure: Essigsäure gleich 1:1,8 Mol. gefunden. Aus der kleinen Schwärzung der letzten Silberfällungen konnte man schliessen, dass aus der Brenztraubensäure auch eine kleine Menge Ameisensäure entstanden war. Da diese Menge jedoch ganz minimal war, wurde sie bei den Analysen ausser acht gelassen. Da die Propion- und Essigsäuremengen ungefähr der vergorenen Brenztraubensäure entsprachen, verläuft die Gärung der Brenztraubensäure durch Propionsäurebakterien wahrscheinlich nach folgender Formel:



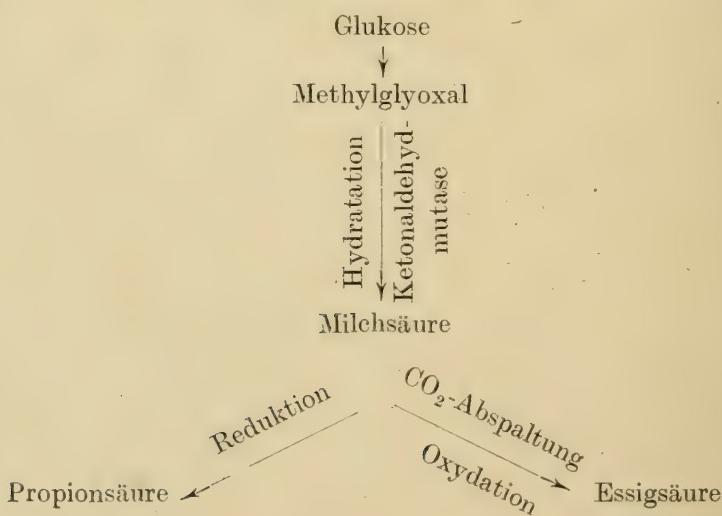
*Die qualitativ und quantitativ gleichen Gärungsprodukte der Propionsäuregärung des Zuckers und der Milchsäure und der quantitativ ganz verschiedene Verlauf der Gärung der Brenztraubensäure zeigen, dass der*

<sup>1)</sup> Siehe den zusammenfassenden Vortrag von NEUBERG in Ber. d. d. chem. Ges. 55. 3624 (1922).

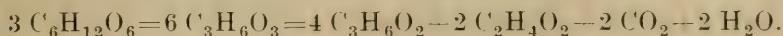
<sup>2)</sup> NEUBERG u. ARINSTEIN, Biochem. Zeitschr. 117, 269 (1921).

Abbau des Zuckers bei Propionsäuregärung nicht über Brenztraubensäure, sondern vielmehr mit allergrösster Wahrscheinlichkeit über Milchsäure geht. Dass die Milchsäure auch nicht in geringster Menge als Gärungserzeugnis des Zuckers festgestellt werden konnte, ist kein Beweis gegen diese Auffassung. Die Gärung des Zuckers verläuft nämlich, wie schon oben gesagt, langsamer als die der Milchsäure, sodass die aus Zucker entstandene Milchsäure ohne Anreicherung zu Propion- und Essigsäure vergärt wird, jenachdem sie gebildet wird.

Die Vergärung des Zuckers bei Anwesenheit von Dinatriumsulfit oder Calciumsulfit (NEUBERG's Abfangsmethode), um die als Zwischenstufe möglicherweise entstehende Brenztraubensäure bzw. Acetaldehyd zu isolieren und dadurch den Gärungsverlauf zu verändern, ist vorläufig nicht gelungen. Durch die reichliche Bildung von Schwefelwasserstoff, die bald nach dem Zusetzen des Sulfits beginnt, wird die Gärung, die auch sonst ziemlich langsam vor sich geht, nach einigen Tagen zum Stillstand gebracht. Diese Gärversuche werden noch fortgesetzt, und im positiven Falle werde ich später darüber, wie auch über die Gärung der Milchsäure bei Anwesenheit von Sulfit berichten. Die bisherigen schon oben beschriebenen Resultate zeigen jedoch mit genügender Sicherheit, dass der Abbau des Zuckers über die Milchsäure geht. Wenn man nach NEUBERG annimmt, dass sich der Zuckerzerfall zu Milchsäure über Methylglyoxal vollzieht, würde die Propionsäuregärung folgenden Weg einschlagen:



Die Propionsäuregärung von Dextrose verläuft also nach folgender Formel:



Die Propionsäuregärung wäre demnach die erste untersuchte biochemische Abbaureaktion des Zuckers, die über die Milchsäure verläuft. Die Propionsäurebakterien sind also nahe verwandt mit den Milchsäurebakterien. Beide erzeugen Enzyme, die den Zucker zu Milchsäure abbauen; die Propionsäurebakterien bilden dazu noch Enzyme, welche die Milchsäure weiter zu Propionsäure und Essigsäure zersetzen.

Das untersuchte Propionsäurebakterium besass auch das Vermögen, Kasein einigermassen abzuspalten: In den mit Kreide versetzten Milchkulturen wurde der lösliche Stickstoff während zweier Monate bedeutend vermehrt; Aminostickstoff dagegen gar nicht. Diese Bakterien sind also nicht imstande, aus Eiweissstoffen einfachste Spaltungsprodukte zu bilden.

Weinsäure und Bernsteinsäure wurden von dem untersuchten Propionsäurebakterium nicht vergärt. Dies war merkwürdigerweise auch mit der *a*-oxy-Buttersäure der Fall.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### **Experimentelles.**

#### *Die Isolierung des Bakteriums.*

In vielen im Spätsommer des vorigen Jahres nach dem Käselager der Butterexportgesellschaft Valio gesandten Emmentalerkäsen konnte man beim Untersuchen der Käseproben im Laboratorium in reichlicher Menge kleine, rundliche, braune Punkte im Käseteig beobachten. Der Durchmesser der grössten Punkte war 2 mm, der der kleinsten unter 0.5 mm. Die Punkte traten im ganzen Käseteig, besonders zahlreich in den Wandungen der Löcher auf, die gleichzeitig unregelmässige Erhabenheiten zeigten. Bei näherer Untersuchung der mit einer Platinneedel leicht aus dem Teig lösbarcn Punkte stellten sie von sehr dünnen Stäbchen gebildete Bakterienkolonien dar. Die Grösse der Bakterien variierte zwischen 1—2  $\mu$  Breite und 0.4—0.6  $\mu$  Länge.

### Kulturelles Verhalten des Bakteriums.

*Laktosegelatineplatten* bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Kein Wachstum.

*Hefegelatineplatten*. (Die gebrauchte Hefegelatine enthielt 1 % Pepton, 1 % getrocknete Hefe, 1 % Na-Laktat und 10 % Gelatine.) Nach 6 Tagen kleine, 1—2 mm im Durchmesser haltende, glattrandige Kolonien, sämtlich Tiefenkolonien. Die Farbe der Kolonien war braun, ähnlich wie in dem Käse. Weil sich die Kolonien nur auf der ersten und zuweilen auch auf der zweiten Platte in geringer Zahl entwickelten, obwohl viel Impfmaterial angewandt wurde, ist es wahrscheinlich, dass die Bakterien nur dann zu Kolonien auswachsen können, wenn auf einem Punkte mehrere Bakterien vorkommen.

*Hefegelatinestich*. Kräftiges, bandförmiges Wachstum von bräunlicher Farbe im Stichkanal. Kein Oberflächenwachstum.

*Hefegelatineschüttelkultur*. Nach einer Woche runde oder ovale Kolonien von ca. 1—2 mm Durchmesser. Die Farbe der Kolonien war im durchfallenden Licht braun.

*Kartoffel*. Bei  $37^{\circ}$  ein ziemlich schwacher, graubrauner Belag.

*Milch* gerinnt bei  $37^{\circ}$  in 5—10 Tagen. Über dem Koagulum scheidet sich ein klares Serum ab. Im Koagulum sind einige Risse zu beobachten.

*Laktosebouillon*. Bei  $37^{\circ}$  in 2—3 Tagen getrübt. Am Boden setzt sich ein flockiges, bräunlichweisses Sediment ab.

*Kalciumlaktatbouillon* wird bei  $37^{\circ}$  in 1—2 Tagen stark getrübt. Gasentwicklung zu beobachten.

Das Verhalten des Bakteriums in Kalciumlaktatbouillon zeigte, dass es wahrscheinlich die Milchsäure unter Gasbildung zu zersetzen vermag. Das Verhalten in anderen Kulturen führte zu der Annahme, dass das vorliegende Bakterium seinen Platz in der Gruppe der Propionsäurebakterien von v. FREUDENREICH und JENSEN hat. Dies wurde bei genauerer Untersuchung festgestellt. Die Milchsäure wird von dem Bakterium zu Propion- und Essigsäure vergärt, ganz wie von der von v. FREUDENREICH und JENSEN isolierten Bakterien. Nur die Fähigkeit, einen bräunlichen Farbstoff zu bilden, unterscheidet das von mir isolierte Bakterium von den Propionsäurebakterien der genannten Forscher. Dies hat jedoch natürlich keine Einwirkung auf die Gärungen. Das Bakterium ist wahrscheinlich identisch mit dem von THÖNI und ALLEMAN<sup>1)</sup> aus Käse isolierten *Bacterium acidi propionicici* var. *fuscum*.

---

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bakteriol. Abt. II. 25. 14 (1910).

*Die Vergärung der Milchsäure unter aëroben Bedingungen.*

Die Grundnährlösung bei den Gärversuchen hatte, wenn nicht anders mitgeteilt ist, folgende Zusammensetzung:

20 g Pepton Witte  
2 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
5 g NaCl  
1000 ccm Leitungswasser.

Bei den Versuchen, wo die Gärung der Milchsäure untersucht wurde, setzte ich 25 g Milchsäure (50 ccm 50 % Säure) und 20 g Calciumkarbonat (Kreide) zu 1000 ccm Grundnährlösung hinzu. Die Lösung wurde in Portionen von je 200 ccm geteilt und in Kolben von 300 ccm sterilisiert. Bei Vorversuchen wurde die Geschwindigkeit der Gärung bei 37° bestimmt. Es zeigte sich, dass in 4 Tagen ca. 20 %, in 8 Tagen ca. 80 %, in 12 Tagen 100 % von der Milchsäure vergoren waren. Von den zahlreichen Gärversuchen, wobei die Reaktionserzeugnisse quantitativ bestimmt wurden, seien hier folgende erwähnt:

1. Die Nährösung (200 ccm mit 5 g Milchsäure) unter Watteverschluss mit  $\frac{1}{2}$  ccm der Laktatbouillonkultur des Propionsäurebakteriums geimpft und bei 37° aufbewahrt, wurde, nachdem man konstatiert hatte, dass die Lösung frei von anderen Bakterien war, nach zwei Wochen mit Schwefelsäure angesäuert. Dann wurde die Lösung eine Weile unter dem Rückflusskühler zum Vertreiben des CO<sub>2</sub> gekocht und mit Wasserdampf destilliert. Die Destillate wurden mit  $\frac{n}{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub> gegen Phenolphthalein titriert. In 1500 ccm waren alle flüchtigen Säuren überdestilliert. Zum Neutralisieren dieser Destillatmenge wurden im ganzen 548 ccm  $\frac{n}{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub> gebraucht. Die vereinigten Destillate wurden auf ein kleines Volumen verdampft, mit einer dem gebrauchten Bariumhydroxyd entsprechenden Schwefelsäuremenge angesäuert und so lange in einem geschlossenen Kolben stehen gelassen, bis die Flüssigkeit über dem Bariumsulfat-Niederschlag aufgeklärt war. Von der klaren Lösung wurden 200 ccm aus einem 300 ccm Erlenmeyerkolben destilliert. In 100 ccm destillierten 135.3 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren über. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert und enthielt 128.7 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren. In dem un-

suchten Teil der Lösung kamen also im ganzen 264.0 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren vor. Aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} E + P &= 264.0 \\ 0.366 E + 0.585 P &= 135.3 \end{aligned}$$

erhält man

$$\begin{aligned} P &= 176.7 \text{ ccm } \frac{n}{10} \\ E &= 87.3 \quad \text{»} \quad \text{»} \end{aligned}$$

Das Verhältnis zwischen Propion- und Essigsäure ist 2 : 1 Mol. Beim Vergären der Milchsäure ist also auf 2 Moleküle Propionsäure 1 Molekül Essigsäure entstanden. Durch fraktionierte Fällung der neutralisierten Destillate mit kleinen  $\text{AgNO}_3$ -Mengen erhielt man Silbersalze, von welchen die Salze der ersten und der letzten Fraktionen folgende Ag-Mengen enthielten:

$$\begin{aligned} \text{I. } 0.1052 \text{ g Salze} &\text{gaben } 0.0628 \text{ g Ag} = 59.70 \% \\ \text{V. } 0.0998 \text{ g } &\text{»} \quad \text{»} \quad 0.0641 \text{ g Ag} = 64.23 \% \end{aligned}$$

Silberpropionat enthält 59.67 % Ag

Silberacetat            »        64.67 %    »

Auch die letzte Silbersalzfraktion hatte keine Neigung, schwarz zu werden, sodass Ameisensäure nicht gebildet war. Die Propion- und Essigsäure waren also die einzigen bei der Gärung entstandenen flüchtigen Säuren. Da die Menge dieser Säuren zusammen 548.0 ccm  $\frac{n}{10}$  Alkali und die angewandte Milchsäuremenge 555.5 ccm  $\frac{n}{10}$  Alkali entsprach, waren keine nichtflüchtigen Säuren bei der Gärung entstanden.

2. Die Versuchsanordnung, die Temperatur und die Milchsäuremenge waren dieselben wie oben. Die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren war 541.0 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren. Beim Destillieren des zur quantitativen Bestimmung angewandten Flüssigkeitsvolums (200 ccm) auf die Hälfte gingen 151.8 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 145.6 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren. Die gefundenen Propion- und Essigsäuremengen in dem untersuchten Teil der Lösung waren also:

$$\begin{aligned} P &= 196.3 \text{ ccm } \frac{n}{10} \\ E &= 101.1 \quad \text{»} \quad \text{»} \end{aligned}$$

Das Verhältnis Propionsäure : Essigsäure gleich 1.9 : 1. Mol.

3. *Hauptversuch.* 1000 cem der Nährlösung mit 25 g Milchsäure und 20 g Kreide liess man bei 37° durch das Propionsäurebakterium vergären. Die ganze Milchsäuremenge war in 20 Tagen vergoren, und die Kultur wurde, nachdem man die Reinheit derselben festgestellt hatte, untersucht. Mit Wasserdampf gingen nach Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2705 cem  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren über. Das mit Ba(OH)<sub>2</sub> neutralisierte und auf kleines Volumen abgedampfte Destillat wurde nach Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gesättigt und dann mit Äther im Extraktionsapparat 2 Tage extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit geblümtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und dann das Extraktionsmittel abgetrieben. Von dem Ätherrückstand, 18.5 g, wurde 1 g zur quantitativen Bestimmung der Propion- und Essigsäure nach dem Destillationsverfahren genommen. Beim Abdestillieren der Wasserlösung (200 ccm) auf die Hälfte gingen 74.2 cem  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 70.1 cem  $\frac{n}{10}$  Säuren.

$$\begin{aligned} P &= 97.7 \text{ cem } \frac{n}{10} \\ E &= 46.6 \quad \rightarrow \quad \rightarrow \end{aligned}$$

Das Verhältnis P : E = 2.1 : 1 Mol.

Der Hauptteil des Rückstands, 17.5 g, wurde an einem kleinen Birektifikator fraktioniert. Es wurden folgende Portionen aufgefangen:

I	Fraktion	Sp.	bis 100° ätherhaltiger Vorlauf.
II	"	"	100—110° 0.3 g
III	"	"	110—122° 3.5 g
IV	"	"	122—135° 3.8 g
V	"	"	135—144° 9.2 g
VI	"	"	144—150° Spur.

Aus den Fraktionen II, III, IV und V wurden Silbersalze bereitet. Die Analysen dieser Salze ergaben folgende Werte:

Fraktion	II.	0.2321 g Substanz	gaben	0.1509 g Ag	= 65.02 %
"	III.	0.3112 g	"	0.2016 g Ag	= 64.78 %
"	IV.	0.2882 g	"	0.1744 g Ag	= 60.51 %
"	V.	0.2725 g	"	0.1628 g Ag	= 59.74 %.

Ber. für Ag-Aacetat 64.67 % Ag  
 » » Ag-Propionat 59.67 % Ag

4. Bei diesem Versuche, wobei 200 ccm Nährlösung mit 5 g Milchsäure und 4 g Kreide zur Verwendung kamen, wurde während der Gärung dreimal im Tage Luft durch die Lösung geleitet. Der Kolben war mit einem doppelt durchbohrten Gummipropfen versehen, durch den zwei Glaskröpfchen in Kolben führten, von denen die bis auf den Boden des Körbens reichende mit einer  $H_2SO_4$ -Waschflasche verbunden war. Beim Durchleiten der Luft wurde die dicht unter dem Propfen endende Röhre mit einer Saugpumpe verbunden, mittels deren die Luft durch Schwefelsäure in den Kolben gesaugt wurde. Nach zwei Wochen wurden 551.0 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren gefunden. Beim Destillieren des zur Propion- und Essigsäurebestimmung dienenden Flüchtigkeitsvolums (200 ccm) auf die Hälfte gingen 121.9 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 115.3 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren. Die Propion- und Essigsäuremengen waren also:

$$P = 160.3 \text{ ccm } \frac{n}{10}$$

$$E = 76.9 \quad " \quad "$$

Das Verhältnis  $P : E = 2.1 : 1$  Mol.

Die reichliche Anwesenheit der Luft in der Kultur während der Gärung hatte also keinen Einfluss auf die Gärungsreaktion ausgeübt.

#### *Die Gärung der Milchsäure unter anaeroben Bedingungen.*

Bei diesen Versuchen wurde die Luft in und über der Flüssigkeit durch Kohlendioxyd- oder Wasserstoffgas verdrängt und dauernd ferngehalten (Quecksilberverschluss). Das bei den Gärungen entstandene Gas wurde in einer Bürette über Quecksilberverschluss abgefangen. Die Temperatur, die Flüssigkeits- und die Milchsäuremengen waren dieselben wie bei den oben geschilderten Versuchen 1 und 2 unter aëroben Bedingungen. Die Gasentwicklung begann gewöhnlich nach 2 Tagen, erreichte ihren Höhepunkt am 8 Tage und hörte am 11—12 Tage ganz auf.

1. Die in der Bürette abgefangene Gasmenge war 250 ccm, bei  $20^\circ C$  unter 760 mm Druck gemessen und wurde ganz und gar in Kaliumhydroxydlösung adsorbiert. Das Gas war also reines Kohlendioxyd.

Die berechnete Gasmenge ist 412.0 ccm, wenn die Gärung nach der Formel von FITZ verläuft. Natürlich muss man beachten, dass die beim Versuche angewandte Anordnung zur Auffangung des Gases keine quantitativen Resultate liefern kann.

Die Lösung wurde auf dieselbe Weise wie oben untersucht. Die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren war 550 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren. Beim Abdestillieren des zur Bestimmung der Propion- und Essigsäure angewandten Flüssigkeitsvolums auf die Hälfte gingen 188.2 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 167.0 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren. In der analysierten Lösung wurde also

$$\begin{aligned} P &= 265.8 \text{ ccm } \frac{n}{10} \\ E &= 89.4 \quad \text{»} \quad \text{gefunden.} \end{aligned}$$

Das Verhältnis Propionsäure : Essigsäure ist 3 : 1. Mittels Silbersalze wurde nur die Anwesenheit der Propion- und Essigsäure konstatiert.

2. Auch hier wurde die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Die abgefangene Gasmenge war 240.0 ccm, bei 20° C gemessen. Das Gas war auch hier reines Kohlendioxyd. Die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren war 540 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren. Beim Destillieren des halben Flüssigkeitsvolums gingen 163.5 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 145.7 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren.

$$\begin{aligned} P &= 229.7 \text{ ccm } \frac{n}{10} \\ E &= 79.5 \quad \text{»} \quad \text{»} \end{aligned}$$

Das Verhältnis  $P : E = 2.9 : 1$ .

3. Bei diesem Versuche wurde die Luft durch Wasserstoffgas verdrängt. Mit Wasserdampf gingen im ganzen 538.0 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren über. Bei Bestimmung der Propion- und Essigsäure destillierten in 100 ccm 188.5 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren über. Der Rückstand enthielt 170.5 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren.

$$\begin{aligned} P &= 260.7 \text{ ccm } \frac{n}{10} \\ E &= 98.3 \quad \text{»} \quad \text{»} \end{aligned}$$

Das Verhältnis  $P : E = 2.7 : 1$ .

*Die Gärung der Brenztraubensäure unter aeroben Bedingungen.*

1. In 200 ccm der Grundnährösung (s. o.) wurden 2 g Calciumkarbonat und 1.500 g völlig reine, frisch destillierte Brenztraubensäure zugesetzt und die Lösung dann sterilisiert. Mit dem Propionsäurebakterium geimpft wurde die Lösung bei 37° in einem Tage stark getrübt, und die Gärung war schon im Gang. Nach 10 Tagen war die Reaktion der Brenztraubensäure mit Nitroprussidnatrium und Piperidin vollständig negativ. Die Lösung wurde dann auf flüchtige Säuren untersucht. Es gingen mit Wasserdampf 168.4 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren über. (Die angewandte 1.5 g Brenztraubensäure entspricht 170.5 ccm  $\frac{n}{10}$  Alkali.) Beim Abdestillieren des zur quantitativen Bestimmung der entstandenen flüchtigen Säuren dienenden Flüssigkeitsvolums auf die Hälfte gingen 68.1 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 84.9 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren. Weil bei der Gärung nur Propion- und Essigsäure (hier kann man die Spuren von Ameisensäure unberücksichtigt lassen) gebildet war, wie aus den untenstehenden qualitativen Bestimmungen hervorgeht, erhält man für Propion- und Essigsäure folgende Werte:

$$\begin{aligned} P &= 55.3 \text{ ccm } \frac{n}{10} \\ E &= 97.7 \quad " \quad " \end{aligned}$$

Das Verhältnis zwischen Propion- und Essigsäure ist also 1:1.8.

Zur qualitativen Bestimmung der Säuren wurden die vereinigten Destillate nach der quantitativen Destillation auf ein kleines Volumen verdampft, mit Schwefelsäure angesäuert, auf 200 ccm aufgefüllt und dann in Fraktionen zu je 25 ccm destilliert. Die neutralisierten Fraktionen wurden mit Silbernitrat gefällt. Die Silbersalze gaben folgende Ag-Mengen:

I 0.0812 g Salze	gaben 0.0490 g Ag	= 60.34 %
II 0.0835 g "	" 0.0517 g Ag	= 61.92 "
III 0.0783 g "	" 0.0489 g Ag	= 62.45 "
IV 0.0752 g "	" 0.0477 g Ag	= 63.43 "
V 0.0758 g "	" 0.0490 g Ag	= 64.64 "

Berechnet für Ag-Propionat 59.67 % Ag  
 " " Ag-Acetat 64.67 % Ag

Nach den Analysen der Silberfällungen bestehen die flüchtigen Säuren aus einem Gemisch von Propion- und Essigsäure. Da die letzten Silberfällungen eine Neigung schwarz zu werden zeigten, war auch eine Spur Ameisensäure gebildet.

2. Die Grundnährösung enthielt 2 g Kalziumkarbonat und 1.850 g Brenztraubensäure. Die Gärung war am zwölften Tage beendet, und man konnte die Brenztraubensäure qualitativ nicht mehr nachweisen. Beim Destillieren der angesäuerten Lösung mit Wasserdampf gingen 181 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren über. Wenn das zur quantitativen Bestimmung der flüchtigen Säuren angewandte Flüssigkeitsvolumen auf die Hälfte destilliert wurde, gingen 53.2 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 66.8 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren. Durch Berechnung erhält man:

$$P = 42.5 \text{ ccm } \frac{n}{10}$$

$$E = 77.5 \quad \text{»} \quad \text{»}$$

Das Verhältnis  $P : E = 1 : 1.8$ .

Die Silberfällungen zeigten auch hier, dass neben der Propion- und Essigsäure eine minimale Menge Ameisensäure entstanden war.

#### *Die Gärung der Brenztraubensäure unter anaeroben Bedingungen.*

Die beim Versuche angewandten 200 ccm Grundnährösung enthielten 2.000 g Brenztraubensäure und 2 g Kalziumkarbonat. Die Luft in und über der Flüssigkeit wurde durch  $\text{CO}_2$ -Gas verdrängt. Die Anordnung des Versuches war dieselbe wie bei der anaeroben Gärung der Milchsäure. Die Gasentwicklung hörte am 11. Tage ganz auf. Das Gas war reines Kohlendioxyd.

Aus der angesäuerten Kultur gingen mit Wasserdampf 192.0 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren über. Beim Abdestillieren des zur quantitativen Bestimmung der flüchtigen Säuren angewandten Flüssigkeitsvolums auf die Hälfte gingen 49.3 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. In dem Rückstand blieben 58.7 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren.

$$P = 44.7 \text{ ccm } \frac{n}{10}$$

$$E = 63.3 \quad \text{»} \quad \text{»}$$

Das Verhältnis  $P : E = 1 : 1.4$

Auch hier wurden die letzten Silberfällungen ein wenig schwarz, sodass Ameisensäure in Spuren entstanden war.

### *Die Vergärbarkeit verschiedener Kohlenhydrate.*

Bei diesen Versuchen wurden stets 200 ccm der Grundnährösung, versetzt mit 5 g des betreffenden Kohlenhydrats, angewendet. In einer Versuchsserie waren die Kulturen noch mit 4 g Kreide versetzt, in der anderen nicht. Alle Kulturen wurden nach 10-tägigem Stehen bei 37° untersucht, nachdem man konstatiert hatte, dass sie noch das Propionsäurebakterium in Reinkultur enthielten. In den mit Kreide versetzten Kulturen wurde die Gesamtmenge der gebildeten flüchtigen Säuren bestimmt. Es wurden folgende Mengen flüchtiger Säuren, in Kubikzentimetern  $\frac{n}{10}$  Säuren ausgedrückt, gefunden;

Dextrose	Lävulose	Mannose	Galaktose	Laktose	Saccharose	Maltose
321	80	298	—	185	302	—

Arabinose	Xylose	Mannit
—	146	—

In Kulturen ohne Kreide wurde die Säurezunahme während der Gärung durch Titrieren bestimmt. Man konstatierte in verschiedenen Kulturen folgende Aciditätszunahme (in Kubikzentimetern  $\frac{n}{10}$  Säuren pro 100 ccm Kultur):

Dextrose	Lävulose	Mannose	Galaktose	Laktose	Saccharose	Maltose
59	44	51	—	51	58	—

Arabinose	Xylose	Mannit
—	—	—

Beide Versuchsserien zeigen übereinstimmend, dass Dextrose, Lävulose, Mannose, Laktose und Saccharose von meinem Propion-

säurebakterium vergoren werden. Xylose ist in der mit Kreide versetzten Nährösung vergoren, in Nährösung ohne Kreide dagegen nicht. Galaktose, Maltose, Arabinose und Mannit sind nicht vergoren.

### *Die Vergärung des Trauben- und Milchzuckers.*

1. 200 ccm Grundnährösung mit 5 g Dextrose und 4 g Kreide, geimpft mit dem Propionsäurebakterium, wurden 7 Tage bei 37° gehalten und dann untersucht. Die unvergorene Zuckermenge betrug 3.82 g. Mit Wasserdampf gingen 95.1 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren über, entsprechend 72.6 % von dem verzehrten Zucker. Beim Abdestillieren des zur quantitativen Bestimmung dienenden Flüssigkeitsvolums auf die Hälfte gingen 33.3 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 32.0 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren.

$$\begin{aligned} P &= 42.9 \text{ ccm } \frac{n}{10} \\ E &= 22.4 \quad " \quad " \end{aligned}$$

Das Verhältnis  $P : E = 1.9 : 1$  Mol.

Mittels Silbersalze wurde die Anwesenheit von Propion- und Essigsäure konstatiert. Ameisensäure war nicht entstanden.

Das ursprüngliche Gwärgut wurde nach Abdestillieren der flüchtigen Säuren im Extraktionsapparat mit Äther 10 Stunden extrahiert. Nach Abtreiben des Äthers blieb eine kleine Menge einer krystallinischen Masse zurück. Nach Umkrystallisieren aus Wasser schmolz diese bei 182°. Da sie mit Zinkstaub und Ammoniak erhitzt die Pyrrolreaktion<sup>1)</sup> gab, stellte sie *Bernsteinsäure* dar.

2. *Hauptversuch.* 1020 ccm Grundnährösung, 24.0 g Traubenzucker und 20 g Kreide enthaltend, wurden mit 1 ccm Dextrosekultur des Propionsäurebakteriums geimpft und bei 37° aufbewahrt. Die Kultur wurde jeden Tag mehrere Male kräftig geschüttelt. Nach 10 Tagen ersetzte ich den Gewichtsverlust mit steriles Wasser und nahm dann nach Schütteln von der Lösung mit einer sterilen Pipette die Hälfte, 510 ccm, ab. Die andere Hälfte der Kultur wurde im Thermostaten bei 37° stehen gelassen. In 50 ccm der Lösung wurde der unvergorene Zucker bestimmt. Es wurden dabei 0.6306 g Dextrose gefunden, entsprechend 6.432 g in 510 ccm. Da 510 ccm Kultur ur-

<sup>1)</sup> NEUBERG, Zeitschr. f. physiol. Chemie 31, 574 (1900).

springlich 12.0 g Dextrose enthielten, betrug die vergorene Zuckermenge 5.568 g oder 46.4 %.

460 ccm des Gärgetes wurden nach Ansäuern mit  $H_2SO_4$  mit Wasserdampf destilliert. Es gingen im ganzen 401 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren über, entsprechend 3.613 g Dextrose oder 71.6 % vom verzehrten Zucker. Bei quantitativer Bestimmung der Säuren nach dem Destillationsverfahren gingen beim Abdestillieren des angewandten Flüssigkeitsvolums auf die Hälfte 117.8 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 111.4 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren.

$$P = 154.8 \text{ ccm } \frac{n}{10}$$

$$E = 74.4 \quad " \quad "$$

Das Verhältnis  $P : E = 2.1 : 1$  Mol.

Durch fraktionierte Fällung der neutralisierten Destillate mit kleinen  $AgNO_3$ -Mengen erhielt man Silberfällungen mit folgenden Ag-Mengen:

I	0.1231 g Substanz	gaben 0.0735 g Ag	= 59.71 %
II	0.1182 g	»      »      0.0720 g Ag	= 60.91 »
IV	0.0873 g	»      »      0.0556 g Ag	= 63.69 »

Auch die letzte Fällung hatte keine Neigung, schwarz zu werden.

Das Gärget (460 ccm) wurde nach Wasserdampfdestillation auf dem Wasserbade eingeengt, dann mit  $NaCl$  gesättigt und im Extraktionsapparat zwei Tage mit Äther extrahiert. In den Äther ging dann nichts mehr von der Lösung. Nach Abtreiben des Lösungsmittels blieb eine krystallinische Masse zurück. Diese verbrauchte zum Neutralisieren 108.1 ccm  $\frac{n}{10}$  NaOH. Nach der Methode von KUNZ<sup>1)</sup> mit  $\frac{n}{10}$  Silbernitratlösung titriert, wurde 0.626 g Bernsteinsäure gefunden, entsprechend 0.9549 g Dextrose oder 19.0 % von dem verzehrten Zucker.

Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes:

$$0.3830 \text{ g Substanz} \text{ gaben } 0.2481 \text{ g Ag} = 64.78 \%$$

Ber. für Ag-Succinat 65.03 %.

<sup>1)</sup> ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. II, 27 (1910).

Die aus dem Silbersalze freigemachte Säure schmolz bei 182.5° und war also ganz reine Bernsteinsäure.

3. *Hauptversuch.* Die andere Hälfte (510 ccm) von der obigen Kultur wurde nach 25. tägigem Stehen bei 37° untersucht. In 50 ccm von der Lösung wurde die Abwesenheit von Zucker konstatiert. Die ganze Dextrosemenge war also vergoren.

Ohne Ansäuerung wurde das Gärgetreue (460 ccm) destilliert und ein Destillat von ca. 100 ccm genommen. Schon 1 ccm von diesem Destillat zeigte eine starke Acetaldehydreaktion mit Nitroprussidnatrium und Piperidin. Nach Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde das Gärgetreue mit Wasserdampf destilliert. Es gingen im ganzen 840 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren über, entsprechend 7.561 g Dextrose oder 69.9 % vom verzehrten Zucker. Beim Abdestillieren des zur quantitativen Bestimmung dienenden Flüssigkeitsvolums auf die Hälfte gingen 164.0 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. Der Rückstand enthielt 154.6 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren. Hieraus berechnet sich:

$$\begin{aligned} P &= 216.4 \text{ ccm } \frac{n}{10} \\ E &= 102.2 \quad " \quad " \end{aligned}$$

Das Verhältnis  $P : E = 2.1 : 1$  Mol.

Die durch fraktionierte Fällung der neutralisierten Destillate mit  $\text{AgNO}_3$  erhaltenen Silbersalze enthielten folgende Ag-Mengen:

I	0.2400 g	Substanz	gaben	0.1438 g	Ag	= 59.92 %
III	0.2442 g	"	"	0.1506 g	Ag	= 61.67 %
V	0.1004 g	"	"	0.0643 g	Ag	= 64.04 %

Das von den flüchtigen Säuren befreite Gärgetreue wurde auf ein kleines Volumen verdampft, mit  $\text{NaCl}$  gesättigt und dann im Extraktionsapparat mit Äther drei Tage extrahiert. Der nach Abtreiben des Äthers zurückgebliebene Rückstand stellte eine gelbliche krystallinische Masse dar. Bei 90° getrocknet, wog der Rückstand 2.12 g und verbrauchte 353 ccm  $\frac{n}{10}$   $\text{NaOH}$ . Nach KUNZ mit  $\frac{n}{10}$  Silbernitratlösung titriert, wurde 1.958 g Bernsteinsäure gefunden, entsprechend 2.986 g Dextrose oder 27.6 % vom verzehrten Zucker.

Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes:

0.4382 g Substanz gaben 0.2837 g Ag = 64.74 %

Die aus dem Silbersalze erhaltene Säure schmolz bei  $182.5^{\circ}$  und war also reine Bernsteinsäure.

4. 500 ccm steril mit 30 g Kalciumkarbonat versetzte Milch, geimpft mit 1 ccm der Milchkultur des Propionsäurebakteriums, wurden bei  $37^{\circ}$  gehalten. Nach 10 Tagen koagulierte die Milch. Nach 25 Tagen wurde die Kultur untersucht. Der Gewichtsverlust wurde mit Wasser versetzt und dann in der Lösung der unvergorene Milchzucker bestimmt. Es wurden 2.4 % Milchzucker gefunden. Da die Milch ursprünglich 4.8 % Milchzucker enthielt, waren 50 % von der Milchzuckermenge vergoren. 200 ccm von der Milchkultur wurden angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren war 381 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren, entsprechend 3.429 g Dextrose oder 71.4 % vom verzehrten Zucker. Beim Abdestillieren des zur quantitativen Bestimmung der Propion- und Essigsäure angewandten Flüssigkeitsvolums auf die Hälfte gingen 85.0 ccm  $\frac{n}{10}$  Säuren ins Destillat. In dem Rückstand blieben 82.5 ccm  $\frac{n}{10}$  flüchtige Säuren.

$$P = 108.2 \text{ ccm } \frac{n}{10}$$

$$E = 59.3 \quad " \quad "$$

Das Verhältnis  $P : E = 1.8 : 1$  Mol.

Mit den Silbersalzen wurde kontrolliert, dass die flüchtigen Säuren nur aus Propion- und Essigsäure bestanden. Es war keine nennenswerte Schwärzung auch der letzten Silberfällungen zu beobachten, sodass Ameisensäure nicht entstanden war.

Die Milchkultur wurde nach Abtreiben der flüchtigen Säuren auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit Äther im Extraktionsapparat extrahiert. Nach zweitägigem Extrahieren wurde der Äther abgedampft, wobei in dem Kolben eine krystallinische Masse zurückblieb. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz die Substanz bei  $182.5^{\circ}$ . Sie zeigte die Pyrrolreaktion und war also Bernsteinsäure. Quantitativ wurde die Säure nicht bestimmt.

#### *Die Gärversuche mit Weinsäure, Bernsteinsäure und *a-oxy-Buttersäure*.*

Als Nährlösung diente bei diesen Versuchen die mit den resp. Substanzen und Kalciumkarbonat versetzte Grundnährlösung. Da man

keine Gärung konstatieren konnte, werden die Versuche hier nicht näher beschrieben.

### *Eiweissspaltung.*

Das Vermögen des untersuchten Propionsäurebakteriums, Eiweissstoffe bzw. Kasein zu spalten, wurde in einer mit Kreide versetzten Milchkultur untersucht. Nach zweimonatlichem Stehen bei 37° wurden in der Kultur der Gesamtstickstoff, der lösliche Stickstoff (L. N.) und der Aminostickstoff (Z. N.), der letzte nach VAN SLYKES Methode<sup>1)</sup>, bestimmt. Nach Abzug der entsprechenden beim Kontrollversuche gefundenen Stickstoffmengen erhält man die gebildeten Mengen von L. N. und Z. N. Sie sind hier in Prozenten des Gesamtstickstoffs ausgedrückt:

	L. N.	Z. N.
Kultur 1	10.60 %	—
» 2	11.16 %	0.8 %.

<sup>1)</sup> BARTHEL, Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten, Berlin 1920.  
S. 258.





On the Refraction Equivalents of Ions  
and  
the Structure of Compound Ions

by

JARL A. WASASTJERNA.

(Presented by Hj. Tallqvist and L. W. Öholm March 19<sup>th</sup> 1923.)

1°. *Ionic refractions of monatomic ions.* The molecular refraction of a dissolved salt, calculated on the basis of the refractive index and density of a saline solution, approximates, with increasing concentration of the solution, towards a value which constitutes the sum of the refraction equivalents of the ions, of which the salt is built up <sup>1)</sup>. This proves that the ions are already fully formed in the undissociated molecule. The author has previously <sup>2)</sup> shown how the individual ionic refractions can be determined, and has given the refraction equivalents of all alkaline earth metals, except Be and Mg, of all alkaline metals except Li, and of the halogens except F. The ionic refractions of the divalent negative ions have not been calculated. The circumstances owing to which the refraction equivalents of certain ions have not been determined are as follows:

In connection with the theoretical significance of the ionic refractions, only ions with an outermost electron system, consisting of 8 electrons, are, for the present, of special interest. Electron systems in  $\text{Li}^+$  and  $\text{Be}^{++}$  ions consist of only two electrons; further, the refrac-

<sup>1)</sup> Acta Soc. Scient. Fennicae 50, N:o 2 (1920).

<sup>2)</sup> Översikt av Finska Vet. Soc. Förhandl. 63 A, N:o 4 (1920—1921) and Zeitschr. f. phys. Chemie 101, 193 (1922).

tion equivalents of these ions assume extremely small values which, on calculation, appear as differences between large numbers, and accordingly they are comparatively inexact. For these reasons no calculation of the refraction equivalents of these ions have been worked out. Magnesium salts are hydrolysed in aqueous solutions, and complicated compounds are formed. A calculation of the refraction equivalent of  $Mg^{++}$  in an aqueous solution is therefore, for the present, impossible. — The ionic refraction of HF is obviously abnormal. This fact is probably connected with an abnormal heat of neutralisation. Solutions of fluorides have not been examined. Soluble salts of divalent negative monatomic ions are practically completely hydrolysed in aqueous solution, and the ionic refractions in solution can therefore not be experimentally determined.

A calculation of the ionic refractions on the basis of data for the index of refraction and density of crystals appears excluded by the fact that the theory of dispersion presupposes a statistical homogeneous and isotropic continuum. Experience, however, shows that the molecular refraction of a crystallised salt very nearly coincides with the value towards which the molecular refraction of the dissolved salt approximates, as the concentration of the solution increases. But that value is just the sum of the ionic refractions. In what follows, therefore, the ionic refractions have been calculated for  $Mg^{++}$ ,  $F^-$ ,  $O^{--}$  and  $S^{--}$ , with the help of the available data for crystals.

The figures for the density  $d$  and the refraction index  $n$  for Na-light, are due to P. GROTH's *Chemische Krystallographie*. For bi-axial crystals, with refraction indices  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$  and  $n_\gamma$ , we have simply calculated  $n = \frac{1}{3}(n_\alpha + n_\beta + n_\gamma)$  and accordingly, for uni-axial crystals  $n = \frac{1}{3}(2\omega + \varepsilon)$ ,  $\omega$  being the refraction index of the ordinary, and  $\varepsilon$  for the extraordinary beam. The molecular weight is indicated by  $M$ , and molecular refraction, according to the Lorenz-Lorentz formula, by  $R$ . The ionic refraction is indicated by  $I$ . The previously known ionic refractions, which are used in the calculations, are due to WASASTJERNA: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 101, 193 (1922).

(1) Calculation of the ionic refraction of  $F^-$ .

$$CaF_2 \cdot M = 78,07; d = 3,183; n = 1,43385; R_{CaF_2} = 6,39; I_{Ca^{++}} = 1,99; \\ I_{F^-} = \frac{1}{2} [R_{CaF_2} - I_{Ca^{++}}] = 2,20.$$

(2) Calculation of the ionic refraction of  $Mg^{++}$ .

$$MgF_2 \cdot M = 62,32; d = 2,994; n = 1,3819; R_{MgF_2} = 4,84; I_{F^-} = 2,20; \\ I_{Mg^{++}} = [R_{MgF_2} - 2I_{F^-}] = 0,44.$$

(3) Calculation of the ionic refraction of  $O^{--}$ .

$MgO \cdot M = 40,32$ ;  $d = 3,601$ ;  $n = 1,7364$ ;  $R_{MgO} = 4,50$ ;  $I_{Mg++} = 0,44$ ;  
 $I_{O^{--}} = [R_{MgO} - R_{Mg++}] = 4,06$ .

(4) Calculation of the ionic refraction of  $S^{--}$ . As the molecular refractions of the sulphides are rather inaccurate, the ionic refraction of  $S^{--}$  has been calculated by several different methodes.

a)  $\left\{ \begin{array}{l} Pb(NO_3)_2 \cdot M = 331,12; d = 4,521; n = 1,7820; R_{Pb(NO_3)_2} = 30,79; \\ I_{NO_3^-} = 10,43; I_{Pb++} = [R_{Pb(NO_3)_2} - 2I_{NO_3^-}] = 9,93. \\ PbS \cdot M = 239,17; d = 7,54; n = 3,912; R_{PbS} = 26,22; \\ I_{Pb++} = 9,93; I_{S^{--}} = [R_{PbS} - I_{Pb++}] = 16,29. \end{array} \right.$

b<sup>1)</sup>  $\left\{ \begin{array}{l} ZnS \cdot M = 97,43; d = 3,9; n = 2,3684; R_{ZnS} = 15,13; \\ I_{Zn++} = 1,70; I_{S^{--}} = [R_{ZnS} - R_{Zn++}] = 13,43. \end{array} \right.$

c<sup>1)</sup>  $\left\{ \begin{array}{l} CdS \cdot M = 144,46; d = 4,85; n = 2,62; R_{CdS} = 19,71; \\ I_{Cd++} = 4,46; I_{S^{--}} = [R_{CdS} - R_{Cd++}] = 15,25. \end{array} \right.$

We therefore obtain an average of  $I_{S^{--}} = 15,0$ .

(5) Further, the ionic refraction of  $Br^-$  is calculated according to the data previously mentioned<sup>2)</sup> by the author,

$$I_{Br^-} = I_{Cl^-} + 3,39 = 8,45 + 3,39 = 11,84$$

and

(6) the ionic refraction of  $I^-$

$$I_{I^-} = I_{Cl^-} + 10,02 = 18,47.$$

(7) Finally the atomic refractions of the rare gases are calculated according to the indices of refraction given by ST. LORIA: »Die Lichtbrechung in Gasen«, Sammlung Vieweg, Heft 4, S. 75, Braunschweig 1914. The atomic refractions are indicated by A.

$$A_{Ne} = 1,01; A_A = 4,23; A_{Kr} = 6,42; A_X = 10,56.$$

Table 1 contains a statement of those previously determined, together with the refraction equivalents here calculated for monatomic ions and rare gas atoms

<sup>1)</sup> As zinc sulphide is always more or less strongly ferruginous, we here use the lowest observed value for d. The ionic refractions  $I_{Zn++}$  and  $I_{Cd++}$  are calculated with the help of Table VII b, in a paper by DINKHAUSER: Wiener Sitzungsberichte 114, 2 A, 1064 (1905).

<sup>2)</sup> Acta Soc. Scient. Fennicae 50, N:o 2, p. 33 (1920).

Table 1.

$I_O^- = 4,06$	$I_F^- = 2,20$	$A_{Ne} = 1,01$	$I_{Na^+} = 0,74$	$I_{Mg^{++}} = 0,44$
$I_S^- = 15,0$	$I_{Cl^-} = 8,45$	$A_A = 4,23$	$I_{K^+} = 2,85$	$I_{Ca^{++}} = 1,99$
$I_{Se}^- = ?$	$I_{Br^-} = 11,84$	$A_{Kr} = 6,42$	$I_{Rb^+} = 4,41$	$I_{Sr^{++}} = 3,22$
$I_{Te}^- = ?$	$I_I^- = 18,47$	$A_X = 10,56$	$I_{Cs^+} = 7,36$	$I_{Ba^{++}} = 5,24$

So far as the author is aware no indices of refraction for selenides or tellurides have been determined.

---

According to a rule laid down by CUTHBERTSON the atomic refraction of gaseous elements rises with increasing atomic weight, in each of the families V (N), VI (O), VII (F) and VIII (He) in the periodic table, according to the same fixed law. If we number the horizontal lines in the periodic table, beginning with 1 for the He-line, atomic refraction increases in such a way that if, in a certain family, atomic refraction of the element in the second horizontal line, is taken as the unit (e. g. Ne), atomic refraction in the third line (here A) has the value of 4 units, in the fifth line (Kr) 6 units, and in the seventh line (X) 10 units. The author has previously emphasized that, *mutatis mutandis*, this rule can be extended so as likewise to include the ionic refractions of the alkaline and alkaline earth metals determined by the author. Those ionic refractions calculated in this paper, which are placed within dotted lines in the table, conform, in the main, to the same rule. Nevertheless it is quite apparent that the refraction equivalents of the negative ions, increase rather slower than CUTHBERTSON's rule would demand. This fact is of the greatest interest, for, as has been pointed out in previous papers <sup>1)</sup>, the refractions of ions are closely connected with the dimensions of the electron paths of the ions. The departure from CUTHBERTSON's rule implies that the relation between the ionic radius for a negative ion and the radius for a positive ion, diminishes as the atomic number increases, or, expressed in mathematical terms, that

$$\frac{\varrho I^-}{\varrho Cs^+} < \frac{\varrho F^-}{\varrho Na^+}$$

<sup>1)</sup> Finska kemistsamfundets meddelanden 1920, p. 141; Zeitschr. für phys. Chemie 101, 193 (1922).

This conclusion is in full agreement with the result of FAJANS' and HERZFELD's calculation of ionic radii, based on BORN's grating theory.

---

*2°. Constitution of compound ions.* Whereas the experience gained in the department of organic chemistry, summed up in BRÜHL's and EISENLOHR's tables of atomic refractions, have long since constituted one of the most important aids to organic chemists in establishing the constitution of organic compounds, similar results have not been arrived at in inorganic chemistry. The reason of this must evidently be ascribed in part to the fact that the nature of the problem is different in inorganic chemistry, in part to the fact that most inorganic compounds and radicles are of a heteropolar nature, and consequently the equivalent of refraction of an atom varies within wide limits owing to the function of the atom in the cases under consideration. On the basis of a knowledge of ionic refractions it would appear that ultimately a method may be discovered for determining the constitution of inorganic compounds. For the present, however, only the simplest molecules and ions, formed of elements in the first two periods, can be dealt with. Complications increase rapidly with rising atomic numbers, and thus there is here a rich field open to experimental research.

A few examples may elucidate the general principles above indicated. Let us for instance examine the molecule  $\text{SO}_3$ . The molecular refraction of  $\text{SO}_3$  is 10,8. As the ionic refraction of the  $\text{S}^{--}$ -ion is 15,0, that is to say considerably greater than the molecular refraction of  $\text{SO}_3$ , that ion can evidently not be present in the molecule. Further, the atomic refraction of sulphur is, according to CUTHBERTSON and METCALF<sup>1)</sup>, 8,29 whereas, according to the same authors, the atomic refraction of oxygen is 2,02. If  $\text{SO}_3$  consisted of un-charged atoms, we would thus get for the molecular refraction the value  $8,3 + 3 \cdot 2,02 = 14,3$ , or a value, which likewise is considerably too high. There is a possibility that a sulphur atom, with six positive charges, might hold together a ring of three oxygen atoms, each carrying two negative charges. As the sulphur atom possess 6 outer electrons, the positive sulphur ion appearing here, would be deprived of all its electrons. Its power of electrical polarisation would therefore be reduced to a minimum,

---

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. 80, 415 (1908).

and the ionic refraction of such a positive sulphur ion would be practically equal to zero. The molecular refraction should therefore be absolutely determined by the refraction equivalent of the oxygen ring provided with a total of 6 negative charges. The refraction equivalent of such a ring can, however, easily be determined, for in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  there undoubtedly appears just such a negatively charged oxygen ring. Further, it follows from the table quoted in 1°, that the ionic refraction of  $\text{Al}^{+++}$  is certainly very nearly zero, and is therefore negligible. The conclusion we arrive at is, therefore, that the molecular refraction of  $\text{SO}_3^-$  must be identical with the molecular refraction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , provided that the formula of constitution laid down, namely  $\text{S}^{6(+)}\text{O}_3^{2(-)}$  is correct. The molecular refraction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is equal to 10,6, a value which lies extremely near the molecular refraction of  $\text{SO}_3^-$ , which is 10,8.

A still greater interest attaches to an investigation of the  $\text{NO}_3^-$ -ion. The old chemical conception, illustrated by the formula  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ , is *a priori*, and especially with respect to the crystalline structure of the nitrates, hardly tenable. Thus it is now assumed that the origin of such poly-atomic ions is connected with the formation of stable electron systems, characterised, as in the case of  $\text{SO}_3^-$  by 8 outermost electrons. The constitution might then be indicated by the formula  $\text{N}^{5(+)}\text{O}_3^{2(-)}$ . From this, however, it follows that the ionic refraction of  $\text{NO}_3^-$  should again have the same value as the molecular refraction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , or about 10,6. The refraction equivalent of  $\text{NO}_3^-$  ion is 10,4.

In order to take a further step, to left, in the periodic table, we shall examine the constitution of ion  $\text{CO}_3^{--}$ . Contrary to the usual

chemical notation  $\text{O}=\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O}^- \end{array}$  and in agreement with what has been said, we at once adopt the formula  $\text{C}^{4(+)}\text{O}_3^{2(-)}$  and consequently we expect an ionic refraction about equal to 10,6, whereas the value arrived at experimentally is 11,1.

Finally, putting together the above mentioned figures, namely

$$\text{O}_3^{2(-)} = 10,6; \quad \text{SO}_3^- = 10,8; \quad \text{NO}_3^- = 10,4; \quad \text{CO}_3^{--} = 11,1,$$

we find that the variations are not greater than might have been expected *a priori*.

Cases such as  $\text{SO}_4^{--}$  or  $\text{PO}_4^{---}$  are considerably more complicated. Here it is probable that we have to deal with a tetrahedral grouping in space. If to the refraction equivalent of a 3-ring of O-ions we add the refraction equivalent of an individual O-ion, we obtain  $10,6 + 4,1 = 14,7$ , whereas the ionic refraction of  $\text{SO}_4^{--}$  is calculated to be 13,4. The molecular refraction of  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  is 62,1. The equivalent of  $12 \text{H}_2\text{O}$  is 44,4 and that of  $3 \text{Na}^+$  2,2. For the ionic refraction of  $\text{PO}_4^{---}$  we thus obtain the value of 15,5. Thus the variations are here sensibly greater.

It is scarcely surprising that considerably greater values are obtained at the end of the long periods such as 20,6 for  $\text{WO}_4$ , since, especially in this case W, in the periodic table, is preceded by the rare earth metals. More perplexing are for example the chromates, for they, also, give considerably higher values for molecular refraction than one would expect. Thus we see a pronounced leap from S to Cr. This is probably connected with the great dissimilarity between the chemical properties of these elements, a dissimilarity which is also very noticeable in their valency properties.

The considerations and calculations here advanced, as regards the refraction equivalents and the constitution of compound molecules and ions, do not aim at establishing any theory. It is, for the present, impossible to decide how far the calculations carried out in the simple manner indicated above, possess any real significance. Probably the interaction between the central sustaining ion and the electron systems of the surrounding ions is a matter which cannot be neglected in general. There is no doubt that in attempting further progress in this direction, one is faced by extraordinary difficulties, which can only be overcome by means of systematic experimental work and a logical elaboration of the materials already to hand. Nevertheless the author believes that such labour, based mainly upon, and ordered according to the conception briefly presented in the foregoing, will not prove hopeless, but will, in a measure, contribute towards obtaining a greater insight into the problem of the structure of chemical molecules.

---



---



## On the Radii of Ions

by

JARL A. WASASTJERNA

(Presented by Hj. Tallqvist and L. W. Öholm, March 19th 1923.)

§. 1. *Refraction equivalents and ionic radii.* In an earlier paper<sup>1)</sup> the author has established the fact that the ionic refraction of an element differs materially from the atomic refraction of the same element. In later papers<sup>2)</sup> the ionic refractions were calculated for the alkaline metals, the alkaline earth metals, the halogens, and for O<sup>--</sup> and S<sup>--</sup>. These calculations are based only on experimental data and on the assumption, that the ionic refraction of the hydrogen ion, even in aqueous solution, equals zero. The latter assumption, again, rests on the fact that the hydrogen ion, being a positive nucleus, without electrons, cannot be polarised in an electric field, and therefore cannot influence the speed of light in the medium under examination, nor consequently, the index of refraction of that medium.

As, according to FAJANS<sup>3)</sup>, weighty reasons, especially the heat of hydration, favour the belief that the hydrogen ion in an aqueous solution appears in the form of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, doubts may arise concerning the correctness of the above assumption. Fortunately, however, such an objection can be met. For, supposing the hypothetical ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> to be really formed, the real importance of the objection indicated above would be that the ionic refraction of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> would be materially dissimi-

<sup>1)</sup> Acta Soc. Scient. Fennicae 50, N:o 2, (1920).

<sup>2)</sup> Översikt av Finska Vet. Soc. Förh. 63, A, N:o 4, (1920—1921) and Comm. Phys.-Math. Soc. Scient. Fennicae. T. I, N:o 37.

<sup>3)</sup> Die Naturwissenschaften, 1921, Heft 37.

lar to the molecular refraction of  $H_2O$ . This would imply a constant error in all the calculated ionic refractions. If, however, we take the relation between the ionic refractions in a particular group in the periodic table, e. g. the group of alkaline metals, we find that the ionic refractions, which in this case are respectively 0,74 for  $Na^+$  2,85 for  $K^+$ , 4,41 for  $Rb^+$  and 7,36 for  $Cs^+$ , increase with increasing atomic weight, very nearly in the proportion of 1 : 4 : 6 : 10. Now this proportion is predicted by the so-called CUTHBERTSON rule. Besides, quite a trifling constant error in the ionic refractions would at once do away with that series. Finally, that we are justified in extending CUTHBERTSON's rule so as to embrace the ionic refractions results from the fact that the same series 1 : 4 : 6 : 10 holds good both for the alkaline earth metals, the alkali metals, rare gases, halogens, and the examined ions of the oxygen group. A constant error would destroy all this extraordinary and anticipated conformity to law. It thus appears as though the correctness of the ionic refractions determined in the above manner could hardly be called in question.

The difference between atomic refractions and ionic refractions being definitely established, the author made the attempt<sup>1)</sup>, on the basis of BOHR's quantum conditions, to calculate the amount of that difference in the case of chlorine, that is to say the difference between the ionic refraction for the  $Cl^-$ -ion and the atomic refraction for the Cl-atom. A similar calculation was made for the carboxyl group -CO.O. These calculations were based on the hypothesis that the valency electrons are symmetrically distributed over a circle built round the nucleus. The differences, thus calculated, between ionic and atomic refractions, agreed well with the experimental results.

Whereas, according to what has been said, the ionic refractions must be regarded as perfectly exact, short of minor individual errors in the several values, yet this does not by any means prove the correctness of the theoretical calculation based on the ring model, apart from the fact that a satisfactory agreement is obtained between theoretical and experimental values. In fact the calculation, based on the ring model, must be rejected.

Apart from the fact that, according to current conceptions of atomic structure, such a model cannot, *a priori*, be taken as supplying a basis

---

<sup>1)</sup> Acta Soc. Scient. Fennicae 50, N:o 2, (1920). Zeitschr. für phys. Chemie 101, 193. (1922)

for a calculation of that nature, the following considerations must be urged. In the first place the ring model gives a negative value for the electronic affinity. The increase of the ring radius, connected with the taking up of an electron, as theoretically calculated and as necessary in order to explain the difference between the ionic refraction and the atomic refraction, would imply that the taking up of the 8th electron would occur simultaneously with the taking up of energy, which is incorrect. In the second place the calculation is indirect, and is based on a primary computation of the orbital radius of the system, the ionic refraction being calculated according to the same formula which is deduced for the atomic refraction of monoatomic molecules. When the frequency  $\nu$  of the light is zero the formula becomes

$$R = N \cdot \frac{4}{3} \pi \varrho^3, \quad (1)$$

where  $R$  stands for atomic refraction,  $N$  for the number of atoms in a gramm atom and  $\varrho$  for the radius of the outermost electronic path. This does not even apply, like the ring model, exactly to ions, since the deduction really presupposes that the atom is electrically neutral. A simple calculation shows that for the ring model, the refraction equivalent for an ion is

$$I = \frac{A_p}{Z - \sum_{q < p} A_q} \cdot N \cdot \frac{4}{3} \pi \varrho^3, \quad (2)$$

where  $A_p$  is the number of the outermost electrons, the paths of which are determined by the quantum number  $p$ , and where  $Z$  is the size of the nuclear charge, estimated in elementary charges.  $Z$  is thus equal to the atomic number of the atom. For an electrically neutral atom  $A_p = Z - \sum_{q < p} A_q$ , whereby (2) is converted into (1). Nevertheless, for reasons previously stated, formula (2) must also be rejected.

The conception, due to BOHR<sup>1)</sup> and already pretty generally accepted, respecting the arrangement of the paths of electrons in space, does not at present admit of any theoretical calculation of the difference between the atomic and the ionic refractions of an element. Nevertheless a knowledge of the ionic refractions enables us to draw certain

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Physik 9, 1, (1922).

general conclusions with respect to the dimensions of the paths of electrons.

If an ion of the rare gas type is brought into an electrical field it is polarised, whereby the time integral of the vector —  $s$  from the nucleus to the centre of gravity of the electronic system assumes a finite value. The average distance from the nucleus to one of the  $A_p$  outermost electrons is indicated by  $\varrho_p$ , and thus

$$A_p \cdot \varrho_p = \Sigma \int_0^T \frac{|r|}{T} dt \quad (3)$$

where  $t$  stands for the time,  $T$  for the period of the movement, and  $r$  for the distance from the nucleus to the electron under consideration. Since the Coulomb force acting on the electrons is inversely proportional to the square of the distance, we can foresee that the *quasi-elastic* displacement, due to the influence of a given strength of field, is directly proportional to the next highest, that is to say the third power of  $\varrho$ , multiplied by a function  $\varphi$  characteristic of the ionic structure, namely a function of the effective quantum numbers  $p^*$ ,  $n'^*$  and  $n''^*$ . Further we may assume that the value of the vector  $s$  is inversely proportional to the effective nuclear charge  $Z - \sum_{q < p} A_q$ . Since the polarisation has the value  $P = N' A_p$ , e. s., where  $N'$  signifies the number of ions per cc, the ionic refraction may therefore be expressed by the formula

$$I = \psi(p^*, n'^*, n''^*) \cdot \frac{A_p}{Z - \sum_{q < p} A_q} \cdot N \cdot \frac{4}{3} \pi \varrho_p^3, \quad (4)$$

where  $\psi$  for a circular path with the quantum number 1 takes the value  $\psi = 1$ . That  $\varrho$  in the expression (4) for the ionic refraction occurs with power 3 can be confirmed also by simple dimensional considerations. Although ionic refraction  $I$ , which constitutes an abstraction based on the analytical expression of molecular refraction and on certain general empirical laws, is, for the present, an unknown function of the atomic structure, yet the existence of that function, as a function of the structure of the outermost system of electrons, is empirically beyond all doubt. Further, if  $Z$  and  $A_p$  are given,  $\varrho_p$  not only defines the condition of the outermost electronic system but at the same time also  $I$ , which should therefore be expressible as a function of nondimensional quantities and  $\varrho_p$ . The power of  $\varrho$  is, however, defined absolutely by the dimension of  $I$ , which is  $l^3$ .

The practical significance of formula (4) is that it admits of a calculation of the *relative* values of  $\varrho$ , so long as the outermost electron system remains intact with regard of the number of the electrons  $A_p$  and the quantum numbers  $p$ ,  $n'$  and  $n''$ , if, as a first approximation, we assume that  $\psi$  remains constant in these circumstances.

In the course of conversation Professor N. BOHR pointed out that the correctness of the last named assumption depends upon how we define the radius  $\varrho$ , since the form of the electronic paths depends on the *effective* quantum numbers, which change with the effective nuclear charge  $Z^* = Z - \sum_{q < p} A_q$ . From this it necessarily follows that perfectly correct conclusions cannot be obtained by the use of formula (4), although very probably the formula may be used as an approximate working hypothesis. The results of the present investigation would appear to confirm the applicability of the formula.

The ionic refractions of the alkali and the alkaline earth metals, the halogens and elements of the oxygen group, as well as the atomic refractions of the rare gases have, according to the author's previous investigations, the following values

Table I.

$I_{O^-} = 4,06$	$I_{F^-} = 2,20$	$A_{N_8} = 1,01$	$I_{Na^+} = 0,74$	$I_{Mg^{++}} = 0,44$
$I_{S^-} = 15,0$	$I_{Cl^-} = 8,45$	$A_A = 4,23$	$I_{K^+} = 2,85$	$I_{Ca^{++}} = 1,99$
$I_{Se^-} = ?$	$I_{Br^-} = 11,84$	$A_K = 6,42$	$I_{Rb^+} = 4,41$	$I_{Sr^{++}} = 3,22$
$I_{Te^-} = ?$	$I_{I^-} = 18,47$	$A_X = 10,56$	$I_{Cs^+} = 7,36$	$I_{Ba^{++}} = 5,24$

With the help of table I and formula (4) we calculate  $\varrho \cdot \psi^{1/3}$ .

Table II.

| $\psi^{1/3} \cdot \varrho \cdot 10^8$ |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $O^- = 1,06_2$                        | $F^- = 0,91_2$                        | $Ne = 0,73_5$                         | $Na^+ = 0,68_9$                       | $Mg^{++} = 0,60_0$                    |
| $S^- = 1,64_2$                        | $Cl^- = 1,42_8$                       | $A = 1,18_5$                          | $K^+ = 1,08_1$                        | $Ca^{++} = 0,99_3$                    |
| $Se^- = ?$                            | $Br^- = 1,59_7$                       | $Kr = 1,36_2$                         | $Rb^+ = 1,25_0$                       | $Sr^{++} = 1,16_6$                    |
| $Te^- = ?$                            | $I^- = 1,85_3$                        | $X = 1,60_8$                          | $Cs^+ = 1,48_3$                       | $Ba^{++} = 1,37_1$                    |

Finally we calculate the ratio of the value of  $\varrho$  for an ion in relation to the value of  $\varrho$  for the corresponding rare gas on the assumption made above that in such transitions  $\psi$  may be considered as constant.

Table III.

$\frac{\varrho_{--}}{\varrho}$	$\frac{\varrho_-}{\varrho}$	$\frac{\varrho}{\varrho}$	$\frac{\varrho_+}{\varrho}$	$\frac{\varrho_{++}}{\varrho}$
O <sup>--</sup> = 1,44 <sub>5</sub>	F <sup>-</sup> = 1,24 <sub>0</sub>	Ne =	Na <sup>+</sup> = 0,93 <sub>8</sub>	Mg <sup>++</sup> = 0,81 <sub>7</sub>
S <sup>--</sup> = 1,38 <sub>6</sub>	Cl <sup>-</sup> = 1,20 <sub>5</sub>	A =	K <sup>+</sup> = 0,91 <sub>2</sub>	Ca <sup>++</sup> = 0,83 <sub>8</sub>
Se <sup>--</sup> = ?	Br <sup>-</sup> = 1,17 <sub>3</sub>	Kr =	Rb <sup>+</sup> = 0,91 <sub>8</sub>	Sr <sup>++</sup> = 0,85 <sub>6</sub>
Te <sup>--</sup> = ?	I <sup>-</sup> = 1,15 <sub>2</sub>	X =	Cs <sup>+</sup> = 0,92 <sub>2</sub>	Ba <sup>++</sup> = 0,85 <sub>3</sub>

It is important to compare the relative  $\varrho$ -values thus obtained with the results of calculations of the ionic radii deduced from other premises. To begin with we find that the quotients  $\varrho_-/\varrho_+$  and  $\varrho_{--}/\varrho_{++}$  in the neighbourhood of a rare gas diminish with increasing atomic numbers. The same conclusion was reached by both FAJANS-HERZFELD<sup>1)</sup> and GRIMM<sup>2)</sup>, also by SCHWENDEWEIN<sup>3)</sup>.

Of all earlier investigations concerning ionic radii, W. L. BRAGG's<sup>4)</sup> purely empirical determination of the apparent atomic radii in crystals (Table IV) and FAJANS'<sup>5)</sup>, HERZFELD'S<sup>5)</sup> and GRIMM'S<sup>6)</sup> theoretical

Table IV

The apparent atomic radii in crystals according to W. L. BRAGG.  
(in Å)

O = 0,65	F = 0,67	(Ne) = 0,65	Na = 1,77	Mg = 1,42
S = 1,02	Cl = 1,05	(A) = 1,03	K = 2,07	Ca = 1,70
Se = 1,17	Br = 1,19	(Kr) = 1,18	Rb = 2,25	Sr = 1,95
Te = 1,33	I = 1,40	(X) = 1,35	Cs = 2,37	Ba = 2,10

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Physik 2, 309, (1920).

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Physikalische Chemie 98, 353 (1921).

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Physik 4, 73 (1921).

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (6) 40, 169 (1920).

<sup>5)</sup> Loc. cit.

<sup>6)</sup> Loc. cit.

calculations based on a detailed elaboration of BORN's<sup>1)</sup> grating theory (Table V) are of the greatest interest. W. L. BRAGG<sup>2)</sup> has also determined the distribution of charges round the  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  nuclei. The last named determinations appear to be in good agreement with the ionic radii deduced from ionic refractions.

Table V

The ionic radii calculated by FAJANS, HERZFELD and GRIMM.  
(in Å)

$\text{O}^- = 0,89$	$\text{F}^- = 0,75$	$(\text{Ne}) = 0,63$	$\text{Na}^+ = 0,52$	$\text{Mg}^{++} = 0,39$
$\text{S}^- = 1,09$	$\text{Cl}^- = 0,95$	$(\text{A}) = 0,87$	$\text{K}^+ = 0,79$	$\text{Ca}^{++} = 0,67$
$\text{Se}^- = 1,15$	$\text{Br}^- = 1,02$	$(\text{Kr}) = 0,97$	$\text{Rb}^+ = 0,91$	$\text{Sr}^{++} = 0,87$
$\text{Te}^- = 1,24$	$\text{I}^- = 1,12$	$(\text{X}) = 1,10$	$\text{Cs}^+ = 1,07$	$\text{Ba}^{++} = 1,07$

The quotients  $\varrho^-/\varrho_+$  and  $\varrho--/\varrho_{++}$  for two ions which in the periodic table surround the same rare gas, lend themselves most readily to a comparison.

Table VI.

$\frac{\varrho_-}{\varrho_+}$	W. L. Bragg	Fajans & Herzfeld		Wasastjerna
		1,44	1,32	
$\frac{\varrho_-}{\varrho_+}$	F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup>	0,38	1,44	1,32
	Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	0,51	1,20	1,32
	Br <sup>-</sup> , Rb <sup>+</sup>	0,53	1,12	1,28
	I <sup>-</sup> , Cs <sup>+</sup>	0,59	1,05	1,25
		W. L. Bragg	Grimm	Wasastjerna
$\frac{\varrho--}{\varrho_{++}}$	O <sup>--</sup> , Mg <sup>++</sup>	0,46	2,28	1,77
	S <sup>--</sup> , Ca <sup>++</sup>	0,60	1,63	1,65
	Se <sup>--</sup> , Sr <sup>++</sup>	0,60	1,32	—
	Te <sup>--</sup> , Ba <sup>++</sup>	0,63	1,16	—

<sup>1)</sup> Verh. d. D. Phys. Ges. 20, 230 (1918).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 41, 309 (1921); 42, 1 (1921); 44, 433 (1922).

From the table it appears that scarcely any agreement can be said to exist between the ionic radii calculated according to the different methods. Summarising, it may be said that FAJANS-HERZFELD's and especially GRIMM's values show a very rapid change and that they are greater than 1. BRAGG's values vary rather less and are less than 1, whilst the values calculated by the help of the ionic refractions are  $> 1$  and change rather slowly. It is of particular interest to compare the above results with BOHR's atomic theory. If as a first approximation we accept the effective quantum number as independent of the nuclear charge, as long as the variations of  $Z$  do not exceed  $\pm 2$ , there follow the equations

$$\frac{\varrho_-}{\varrho_+} = \frac{Z_+ - \sum_{q < p} A_q}{Z_- - \sum_{q < p} A_q} = \frac{9}{7} = 1,29, \quad (5)$$

$$\frac{\varrho_{--}}{\varrho_{++}} = \frac{Z_{++} - \sum_{q < p} A_q}{Z_{--} - \sum_{q < p} A_q} = \frac{10}{6} = 1,67, \quad (6)$$

independently of the horizontal line of the periodic table, in which the quotients in question are formed. It is evident that W. L. BRAGG's values are quite irreconcilable with the BOHR-theory. FAJANS', HERZFELD's and GRIMM's values show such a rapid change that no real agreement is apparent. Such a progression may however possibly be explained on a more precise theory. The values calculated with the help of the ionic refractions agree remarkably well with the theoretical formulae (5) and (6), in as much as  $\varrho_-/\varrho_+$  is nearly constant and has an average value of 1,29, whilst  $\varrho_{--}/\varrho_{++}$  has an average value of 1,71.

These results being obtained, the following questions arise  
 1°. Can the discrepancy between FAJANS' and HERZFELD's values, and the values calculated in this paper for the ionic radii, be explained?  
 2°. Can we theoretically explain the empirical law found by W. L. BRAGG, according to which the grating intervals are composed, additively, of »atomic radii»?  
 3°. Can these grating intervals be connected with, and calculated in accordance with the values of the ionic radii as deduced in this paper?

§ 2. *The ionic radii in crystals and the atomic volume presented in the kinetic gas theory.* When FAJANS and HERZFELD made the calcula-

lation of the ionic radii, they consistently utilised the grating theory of BORN. The first result was to predict a linear connection between the grating interval  $\varepsilon$  and the ionic radii  $\varrho^-$  and  $\varrho^+$  for the negative and the positive ion, so that

$$\varepsilon = a \cdot \varrho^- + b \cdot \varrho^+, \quad (7)$$

where  $a$  and  $b$  are two constants. This could explain the observed additivity for the grating intervals in alkali-halogen crystals. Soon after this calculation had been carried out, BORN entertained certain misgivings as to how far the theory justified such far reaching conclusions as those drawn by FAJANS and HERZFELD. It may be particularly emphasized that BORN's<sup>1)</sup> theory, based on a static cubical arrangement of electrons in the ions, is, to a first approximation, in agreement with RICHARD's and JONES'<sup>2)</sup> measurements of the compressibility of the alkali halides. This agreement constitutes the experimental basis of the theory. If the calculation is carried further and the number of the terms observed is increased, the linear dependence (7) becomes apparent, but, at the same time agreement with RICHARD's and JONES' measurements is impaired. BORN's as well as FAJANS' and HERZFELD's calculations were, however, perfectly logical consequences of the conception then current respecting the structure of crystals, and the results of the calculations seemed to confirm the correctness of the assumptions made.

Subsequently, however, experimental facts have come to light which are irreconcilable with the grating theory, based on a cubical arrangement of the electrons in the ions. At the same time the further development of BOHR's theory has rendered less probable the validity of BORN's supposition respecting the cubical symmetry and location of the ions in a crystal. Of far greater importance than all theoretical considerations is, however, the empirical law discovered by W. L. BRAGG, according to which, the grating intervals, even in crystals of very complicated structure, can be calculated by assuming that »atoms» with certain radii lie close-packed in the crystals. This law has, theoretically considered, an extraordinarily wide bearing, and it is by far the most important fact which has as yet come to light with regard to the forces acting between atoms. From this

<sup>1)</sup> Verh. d. D. Phys. Ges. 20, 210 (1918) 20, 230 (1918).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 158 (1909).

law, the approximate validity of which has been placed beyond all doubt by later investigations, it follows directly that the intervals between the ionic centres in crystals do not, to any great extent, depend on the relative situation of the ions. From this it follows that formula (7) cannot be right, for the constants  $a$  and  $b$  are very sensitive functions of the symmetry of the crystal and of the relative orientation of the electronic systems in neighbouring ions.

The law discovered by W. L. BRAGG necessarily suggests the view that the repulsion between ions, though negligible at greater distances, suddenly increases at a certain fixed distance, and that the value of that repulsion does not, to any degree worth mentioning, depend on the relative orientation of the ions. As this particular distance can be additively calculated with the help of constants which are characteristic of the ions in question, it appears indubitable that a close connection exists between the distance and the radii of the electronic systems of the ions. In a crystal consisting of ions the opposite electrical charges tend to compress the material. Then the repulsion which arises at a certain distance, assumes such a magnitude as to bring about a state of equilibrium. This point of view explains BRAGG's results. If this view is correct, a close connection should, however, exist between the apparent volumes of the atoms of rare gases in the kinetic gas theory and the grating intervals in crystals. We shall at once subject this connection to a mathematical analysis.

To begin with, we suggest the following problem: What relation does there exist between the apparent atomic volume in a rare gas, as presented in the kinetic theory, and the grating interval in an imagined grating of the NaCl type, consisting of rare gas atoms with an unchanged electronic system, but with charges +1 or -1 respectively? Such ions are, of course, dynamically unthinkable, but that is not of importance in this connection.

In order to be able to solve this problem we have to make certain general assumptions with respect to the reciprocal potential of two electrically neutral rare gas atoms. Since, according to what was previously emphasized, the apparent radius of an atom or ion cannot experience any great changes, it is quite obvious that the applicability of the said assumption, especially as regards the repulsion, need only extend to a very small space interval. According to the investigations of RICHARD and JONES on the compressibility of crystals, and BORN's quite general analysis of the results of the investigation we are

entitled to assume that the potential of repulsion may be represented by the expression  $\frac{C_2}{r^9}$ ,  $C_2$  being a constant and  $r$  the distance between the atoms. It may, further, be particularly urged that, by reason of the strict limitation of the range in question, an error in the power of  $r$  is compensated for, by a corresponding change in the constant  $C_2$ . For, as will appear from what follows, that constant is calculated with the help of experimental data, and consequently the term  $\frac{C_2}{r^9}$  under any circumstances has the proper value in the matter investigated. The same points of view may be applied with respect to the attraction term  $-\frac{C_1}{r^m}$ . The power  $m$  may approximately be considered equal to 5, but in order to make clear to what a great degree the result is independent of the value of  $m$ , we will meanwhile retain that parametre. The mutual potential of two rare gas atoms is thus

$$\varphi_1 = -\frac{C_1}{r^m} + \frac{C_2}{r^9}. \quad (8)$$

As a statistically homogeneous continuum passes into an actually homogeneous continuum of the same density, owing to the change in the relative positions of atoms, a sudden change takes place in the potential of an atom in relation to all surrounding atoms. If the atoms in a gas could approach each other indefinitely, and if, on this supposition, we get the average  $\varphi_{11}$  of the attraction potentials  $(\varphi_{11})_1 \dots (\varphi_{11})_k$  (appearing at a very large number of different points of time  $t_1 \dots t_k$ ) of a given atom in relation to all surrounding atoms, i. e.

$$k \cdot \varphi_{11} = \sum_{h=1}^k (\varphi_{11})_h, \quad (9)$$

we perceive that to each value  $(\varphi_{11})_h$  there corresponds a value  $\frac{(\varphi_{11})_h}{l^m}$ ; if the gas is expanded in the proportion of  $1 : l^3$ . This would make the potential

$$\varphi_{11} = \text{const. } l^{-m}. \quad (10)$$

The latter equation, of course, applies to a crystal where moreover  $(\varphi_{11})_h$  is independent of  $h$ , since the minimum interval in this case

is certainly not 0, but proportional to  $l$ . On the other hand, in a statistically homogeneous continuum the minimum interval  $r$ , which can occur, is not equal to zero, and is at the same time independent of  $l$ . As the nearest atoms exercise a great influence on  $(\varphi_{11})_h$ , it follows that formula (10) does not apply to a gas. Let  $N'$  be the number of atoms per  $\text{cm}^3$ . Then the mean number of atoms which occurs at a distance  $>r$  and  $< r+dr$  from a given atom, would be  $N' \cdot 4\pi r^2 dr$ , and the potential of the atom in question in relation to all these atoms would be<sup>1)</sup>

$$\partial \varphi_{11} = -N' \cdot 4\pi r^2 \cdot \frac{C_1}{r^m}. \quad \partial r = -N' \cdot 4\pi \cdot C_1 \cdot \frac{\partial r}{r^{m-2}}. \quad (11)$$

The potential of the atom, in relation to all surrounding atoms, would then be

$$\varphi_{11} = - \int_d^\infty N' 4\pi C_1 \frac{dr}{r^{m-2}} = - \frac{4\pi N' C_1}{(m-3) \cdot d^{m-3}}, \quad (12)$$

$d$  being the apparent atomic diameter. Let us consider a volume of gas containing  $S$  atoms. Let the volume of this gas be  $V \text{ cm}^3$ . Then  $N' = \frac{S}{V}$  hence (12) may be represented as

$$\varphi_{11} = - \frac{4\pi C_1 S}{(m-3) d^{m-3} V}. \quad (13)$$

If we add  $\partial S$  atoms, the total potential  $\Phi$  of the gas will undergo a change  $\partial \Phi_1 = \varphi_{11} \cdot \partial S$ ; i. e.

$$\partial \Phi_1 = - \frac{4\pi C_1 S \cdot \partial S}{(m-3) d^{m-3} V}. \quad (14)$$

The total potential of a gram atom of gas is  $\Phi_1 = \int_0^N \frac{\partial \Phi_1}{\partial S} dS$ ,  $N$  being the number of atoms in a gram atom. Thus we get

$$\Phi_1 = \frac{-2\pi C_1 N^2}{(m-3) d^{m-3} V}. \quad (15)$$

---

1) Compare P. DEBYE, Phys. Zeitschr. 22, 302 (1921).

However, from VAN DER WAALS' formula

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (16)$$

it follows directly that

$$\Phi_1 = -\frac{a}{V}, \quad (17)$$

from which, by comparison with (15), we get

$$C_1 = \frac{a(m-3)d^{m-3}}{2\pi N^2}. \quad (18)$$

Formula (18) shows how an error in  $m$  is compensated for by a corresponding change of the constant  $C_1$ . We now return to the potential  $\varphi_1$  between two atoms. At the moment of impact  $r=d$  and the potential is consequently

$$[\varphi_1] = -\frac{C_1}{d^m} + \frac{C_2}{d^9} = -\frac{a(m-3)}{2\pi N^2 d^3} + \frac{C_2}{d^9}. \quad (19)$$

According to VAN DER WAALS  $b = \frac{2}{3}\pi N d^3$  and thus  $N d^3 = \frac{3b}{2\pi}$ . Further, since  $\frac{a}{b} = \frac{27}{8}RT_c$ ,  $T_c$  being the critical temperature, equation (19) is transformed into equation (20)

$$[\varphi_1] = -\frac{9(m-3)R T_c}{8N} + \frac{C_2}{d^9}. \quad (20)$$

Generally  $C_1$  has the value

$$C_1 = \frac{9(m-3)R T_c d^m}{8N}. \quad (21)$$

Formula (20) determines the potential at the moment of impact. Thus  $[\varphi_1]$  is equal to the kinetic energy which at that moment is converted into potential energy. Let the total kinetic energy of an atom in question have the value  $E$ . If we consider a point at rest, the pro-

bability that the point will be hit by an atom is independent of the direction in which the atom is moving. If, however, the point in question, that is to say an atom, is in motion, the probability that the atom will be hit by another atom with the same absolute velocity, depends on the angle  $w$  between these velocities, and thus the function of probability  $F(w)$ , which is easily found, is represented by the equation

$$F(w) = C(1 - \cos w) \cdot \sin w, \quad (22)$$

$C$  being a constant which is defined by the equation

$$\int_0^\pi F(w) dw = 1. \quad (23)$$

From the equation (23) there follows  $C = \frac{1}{2}$ . At impact at the angle  $w$ ,  $\varphi_1$  takes the value

$$\varphi_1 = 2E \sin^2 \frac{w}{2}.$$

Thus the wanted value of the potential  $[\varphi_1]$  is equal to

$$[\varphi_1] = \int_0^\pi 2E \cdot F(w) \cdot \sin^2 \frac{w}{2} dw = \frac{4}{3} E. \quad (24)$$

The kinetic energy  $E$  has, at temperature  $T$  the value  $E = \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{N}$ , from which it follows that

$$[\varphi_1] = \frac{2RT}{N}. \quad (25)$$

Equations (20) and (25) give us

$$C_2 = \frac{R}{N} \left\{ 2T + \frac{9(m-3)}{8} T_c \right\} d^9. \quad (26)$$

Let the potential of the cubic space-grating be  $\Phi_2$ . If the interval between two neighbouring atoms is  $\varepsilon$ , the following equation holds good:

$$\Phi_2 = N \left[ -1,742 \frac{e^2 z^2}{\varepsilon} - \left\{ 6 + \frac{12}{(\sqrt{2})^m} + \frac{8}{(\sqrt{3})^m} \right\}_1 \frac{C_1}{\varepsilon^m} + \right. \\ \left. + \left\{ 6 + \frac{12}{(\sqrt{2})^9} + \frac{8}{(\sqrt{3})^9} \right\}_2 \frac{C_2}{\varepsilon^9} \right], \quad (27)$$

$z$  being the electrical charge of the ions and 1,742 the MADELUNG<sup>1)</sup> constant of the grating in question. The grating interval is determined by the condition

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial \varepsilon} = 0.$$

Thus

$$\frac{1,742 e^2 z^2 N}{\varepsilon^2} + m \frac{C_1 N}{\varepsilon^{m+1}} \cdot \left\{ \right\}_1 = 9 \frac{C_2 N}{\varepsilon^{10}} \cdot \left\{ \right\}_2. \quad (28)$$

On the basis of this equation we calculate  $\frac{d}{\varepsilon}$ . A closer examination shows that the result is practically independent of the value we assign to the power  $m$ . From investigations of molecular attraction<sup>2)</sup> it has resulted that  $m \approx 5$ . In order to be able fully to judge to what extent the result depends on  $m$ , the author has likewise worked out the calculation for  $m = 4$  and  $m = 6$ . If we assume  $m = 4$ , then  $d/\varepsilon$  rises by 1—2 p. cent, whereas the same quantity falls by about 1 p. cent if we assume  $m = 6$ . These variations are much less than the percentage errors in the experimental determinations of  $d$ , and are therefore of no importance in this connection.

When we calculate the quantities within the bracket  $\left\{ \right\}_1$  and  $\left\{ \right\}_2$  and for  $C_1$  and  $C_2$  substitute the expressions (21) and (26), we obtain the equation

$$1,742 z^2 e^2 N + 97,2 R T_c \cdot d \left( \frac{d}{\varepsilon} \right)^4 - 118,6 R T d \cdot \left( \frac{d}{\varepsilon} \right)^8 - 133,5 R T_c d \left( \frac{d}{\varepsilon} \right)^8 = 0. \quad (29)$$

To make the calculation it is necessary to know the values for  $T_c: T = 1:\theta$  and  $d$ . The values for  $d$  will occupy our attention later on. The results of the calculation are summed up in Table VII.

<sup>1)</sup> Physikal. Zeitschr. 19, 524 (1918).

<sup>2)</sup> K. K. JÄRVINEN: Zeitschr. f. phys. Chemie 96, 367 (1920); 97, 445 (1921).

Table VII.

	$d \cdot 10^8$	$1:\theta$	$\left(\frac{d}{\varepsilon}\right)_{+-}$	$\left(\frac{d}{\varepsilon}\right)_{\pm\pm}$
Neon	2,48	0,25	1,15 <sub>2</sub>	1,36 <sub>2</sub>
Argon	3,14	0,57	1,10 <sub>0</sub>	1,29 <sub>1</sub>
Krypton	3,52	0,77	1,07 <sub>7</sub>	1,25 <sub>8</sub>
Xenon	4,00	1,05	1,05 <sub>2</sub>	1,22 <sub>2</sub>

It may be pointed out, that the above calculation is to a certain extent a rough estimate. In our calculation of the constants of the potential function we have assumed that the quantity  $b$  in VAN DER WAALS' formula is independent of the temperature, whereas in reality it is a function of the temperature. The quotient  $\left(\frac{d}{\varepsilon}\right)$  has been calculated for an absolute temperature of  $273^\circ$ , from which it follows that in the final calculation of  $\varepsilon$  the experimentally determined value  $d$  should refer to the same temperature; a supposition which is not realised by the values of  $d$  on which the final calculation is based. Further, all molecules are assumed to have the same velocity, whereas an exact calculation ought to be based on MAXWELL's law of distribution. Owing to the attraction between atoms the trajectories of atoms are not rectilinear, and consequently the mean free path is shortened and the radius apparently increases. This fact also has been neglected in making the calculations.

One may reasonably interpret the effect of these approximations, by saying that the quantity  $d$  entering into the right hand member of formula (29) does not exactly correspond to the apparent atomic diameter required by the kinetic gas theory. However, the quotient  $\frac{d}{\varepsilon}$ , calculated by formula (29), is entirely unaffected by minor errors in the quantity  $d$ . From table VII it thus follows that the quotient  $\frac{d}{\varepsilon}$  is only slightly altered, when the diameter  $d$  increases from 2,48 (Neon) to 4,00 (Xenon). The figures given in table VII may, on that account, be regarded as fairly correct.

On the other hand the error in the value  $\varepsilon$  finally calculated accor-

ding to formula  $\varepsilon = d / \left( \frac{d}{\varepsilon} \right)$  is, of course proportional to the error in  $d$ .

In this connection the question concerning the apparent atomic radius, presented by the kinetic gas theory, requires further discussion. When, like SUTHERLAND<sup>1)</sup>, we take into account the deviations from rectilinear trajectories, the atoms are regarded as incompressible spheres. Consequently the whole apparent displacement of  $d$ , occurring in connection with a variation of temperature, is explained as produced by such deviations. Since, however,  $d$  is in reality a function of the temperature, SUTHERLAND's correction does not give us a correct atomic radius, but rather constitutes an extrapolation, which implies a calculation of the minimum distance between the nuclei occurring at the moment of impact at very high temperatures. Formally, however, according to what has been said, this distance theoretically approaches 0 with increasing temperature. The radius calculated according to SUTHERLAND has thus hardly any real physical significance. In view of this, and as the quotient  $\frac{d}{\varepsilon}$  is calculated for a temperature of  $273^\circ$  it is more correct, in calculating  $\varepsilon$ , to employ the un-corrected value of  $d$  according to the kinetic gas theory or the corresponding un-corrected value, calculated with the help of measurements of viscosity.

Table VIII contains a statement of values for  $d$  (in ÅNGSTRÖM units) calculated by VAN DER WAALS' formula, and according to the theory of internal friction. The table is taken from an essay by ST. BROUGHALL<sup>2)</sup>. The value for Ne, given in brackets, is interpolated.

Table VIII

	$d$ (equation of state)	$d$ (internal friction)	$d$ (mean value)
He	2,30	2,02	2,16
Ne	(2,58)	2,37	2,48
A	2,86	3,41	3,14
Kr	3,14	3,89	3,52
X	3,42	4,58	4,00

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 36, 507 (1893).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 41, 872 (1921).

The extremely defective agreement between the data given in table VIII makes any further calculation unreliable, but the mean values, according to the theory here developed, agree remarkably well with the grating distances in crystals. However it must be realised clearly that the calculations based on this mean values do not prove the truth of the theory but rather only indicate that theory and facts, as far as we can judge at present, are not conflicting. The ionic radii in the imaginary rare gas gratings have therefore, according to tables VII and VIII, the following values (in ÅNGSTRÖM units)

Table IX

	$\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\pm}$	$\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\pm\pm}$
Ne	1,07 <sub>6</sub>	0,91 <sub>0</sub>
A	1,42 <sub>7</sub>	1,21 <sub>6</sub>
Kr	1,63 <sub>4</sub>	1,40 <sub>0</sub>
X	1,90 <sub>1</sub>	1,63 <sub>7</sub>

Table X.

	$\varepsilon_{\pm}$		$\varepsilon_{\pm\pm}$
{ NaF Ne-Ne	2,39 2,15 }	{ MgO Ne-Ne	2,10 1,82 }
{ KCl A-A	3,13 2,85 }	{ CaS A-A	2,77 2,43 }
{ RbBr Kr-Kr	3,44 3,27 }	{ SrSe Kr-Kr	3,12 2,80 }
{ CsI X-X	3,61 3,80 }	{ BaTe X-X	3,43 3,27 }

As the radius of the electronic system continuously diminishes as the nuclear charge increases, we may expect that the grating interval e. g. for KCl nearly coincides with  $\varepsilon_{\pm}$  for A, whilst the grating interval e. g. for CaS approximately agrees with  $\varepsilon_{\pm\pm}$  for A. Table X contains the requisite figures for a preliminary comparison between the grating intervals in crystals and the atomic radii in the kinetic gas theory. The numbers given agree very well with the view of the nature of the force of repulsion acting between atoms, on which we have based our theory.

*§ 3. Calculation of the apparent ionic radii in crystals with the help of the refraction equivalents of ions.* The closer investigation of the connection between the grating intervals  $\varepsilon$  and the ionic radii  $\varrho_i$  calculated according to ionic refractions, may be effected in different ways. However, in order to abridge the following investigation we will anticipate the final result and establish on that result a theoretical calculation of grating intervals.

*It appears that one can divide up the grating distances into additive constants characteristic of the ions, which are proportional to the ionic radii calculated according to the ionic refractions.*

This empirical thesis is entirely independent of the theoretical examination in § 2. If, however, this simple relation is combined with the grating intervals of the imaginary rare gas gratings, calculated in § 2 and the relative ionic radii calculated in § 1 with the help of the ionic refractions, it is seen at once that the apparent ionic radii in crystals can be calculated theoretically. The matter may most easily be rendered intelligible by means of a few examples. Let us, for instance, calculate the apparent ionic radius of  $K^+$ . In the imaginary rare gas grating  $A^+A^-$  the apparent radius is, according to table IX, equal to 1,427 Å. The ionic radius of  $K^+$  is calculated with the help of the above thesis on the basis of the value given in table III for  $\left(\frac{\varrho_+}{\varrho}\right)$ :

$$\varrho_{K^+} = \left(\frac{\varrho_+}{\varrho}\right)_A \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\pm}\right)_A = 0,912 \times 1,427 = 1,30 \quad (30)$$

By analogy we get for Chlorine

$$\varrho_{Cl^-} = \left(\frac{\varrho_-}{\varrho}\right)_A \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\pm}\right)_A = 1,205 \times 1,427 = 1,72 \quad (31)$$

For Calcium and Sulphur we get

$$\rho_{\text{Ca}++} = \left( \frac{\rho_{++}}{\rho} \right)_{\text{A}} \cdot \left( \frac{1}{2} \varepsilon_{\pm\pm} \right)_{\text{A}} = 0,838 \times 1,216 = 1,02 \quad (32)$$

and, respectively

$$\rho_{\text{S}--} = \left( \frac{\rho_{--}}{\rho} \right)_{\text{A}} \cdot \left( \frac{1}{2} \varepsilon_{\pm\pm} \right)_{\text{A}} = 1,386 \times 1,216 = 1,69 \quad (33)$$

Table XI contains the *apparent* ionic radii (in Å) in crystals of the NaCl type, calculated with the help of the ionic refractions, the apparent atomic volumes of rare gases, on the theory developed in § 2 and the empirical thesis mentioned in this paragraph.

Table XI.

$\text{O}^{--} = 1,32$	$\text{F}^- = 1,33$	$\text{Na}^+ = 1,01$	$\text{Mg}^{++} = 0,75$
$\text{S}-- = 1,69$	$\text{Cl}^- = 1,72$	$\text{K}^+ = 1,30$	$\text{Ca}^{++} = 1,02$
$\text{Se}--- = ?$	$\text{Br}^- = 1,92$	$\text{Rb}^+ = 1,50$	$\text{Sr}^{++} = 1,20$
$\text{Te}--- = ?$	$\text{I}^- = 2,19$	$\text{Cs}^+ = 1,75$	$\text{Ba}^{++} = 1,40$

Table XII contains a statement of the grating intervals additively calculated with the help of these ionic radii, and the experimentally determined values. The grating structure for the Cs-salts does not agree with the NaCl grating, for which reason the Cs-salts have been excluded.

Table XII.

Compound	Calculated value (Sum of radii in Å)	Observed Distance in Å	Difference in Å
NaF	2,34	2,39	+0,05
NaCl	2,73	2,80	+0,07
NaBr	2,93	2,97	+0,04
NaJ	3,20	3,23	+0,03
KF	2,63	2,78	+0,15
KCl	3,02	3,13	+0,09
KBr	3,22	3,28	+0,06
KJ	3,49	3,52	+0,03

RbCl	3,22	3,28	+0,06
RbBr	3,42	3,44	+0,02
RbJ	3,69	3,66	-0,03
MgO	2,07	2,10	+0,03
MgS	2,44	2,54	+0,10
CaO	2,34	2,40	+0,06
CaS	2,71	2,77	+0,06
SrO	2,52	2,63	+0,11
SrS	2,89	2,99	+0,10
BaO	2,72	2,81	+0,09
BaS	3,09	3,20	+0,11

Figure 1 facilitates the comparison. The agreement is entirely satisfactory.

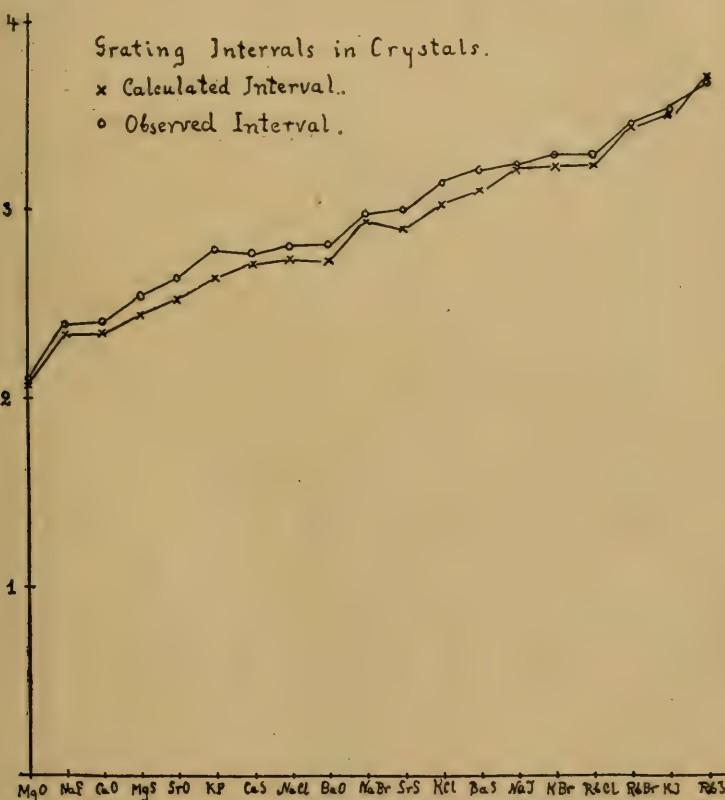


Figure 1.

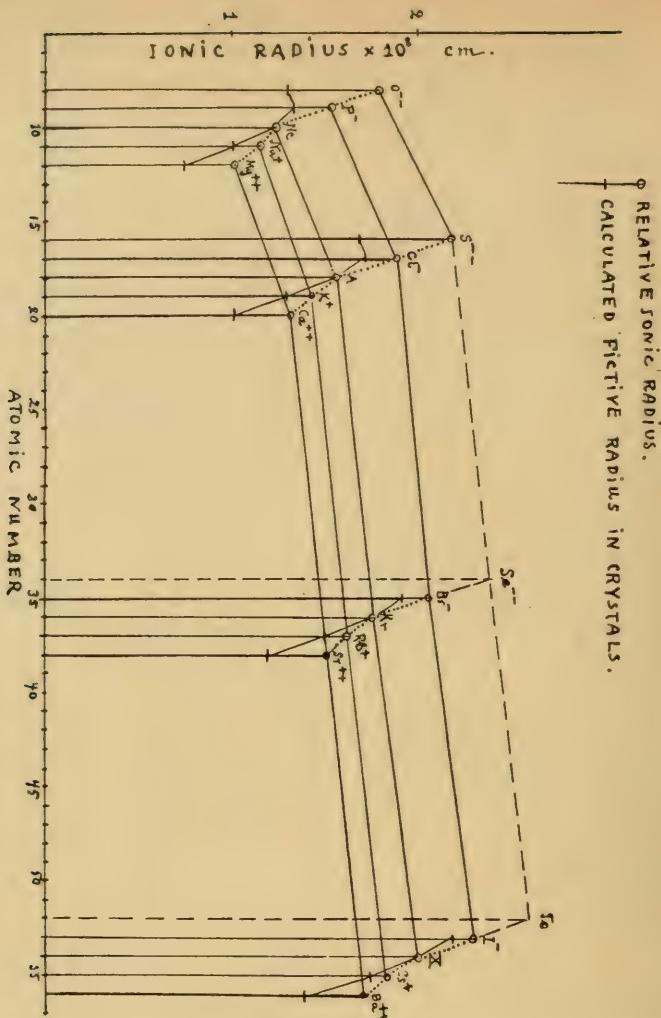


Figure 2.

Finally figure 2 contains the *relative* ionic radii, calculated on the basis of Tables III and VIII according to the formula

$$\varrho = \left( \frac{\varrho_i}{\varrho_a} \right) \cdot \left( \frac{d}{2} \right), \quad (34)$$

$\varrho_i$  being the radius of the ion and  $\varrho_a$  the radius of the correspond-

ing rare gas atom, together with the calculated effective ionic radii in gratings.

Now as the grating intervals in crystals can be calculated both according to the ionic radii stated by W. L. BRAGG, and also according to those calculated with the help of ionic refractions, the disagreement between the ionic radii calculated by different methods is due to the assumption which enabled BRAGG to divide up the grating intervals into atomic radii. This assumption can therefore not be correct. In reality W. L. BRAGG presupposes that the apparent atomic radius in metallic Fe is equal to the »atomic radius» in Fe-compounds and he further assumes that the interval between the atoms e. g. in metallic sodium is determined by the dimensions of the next outermost electronic system, as the radius for  $\text{Na}^+$ -ions for instance in NaCl.

Now the atomic radii of alkali- and alkaline earth metals are, as we know, closely connected with the frequencies of the valency electron or valency electrons. In whatever manner we may theoretically explain this connection it, at all events, proves the error of the previously mentioned assumption. All BRAGG's radii of positive ions are therefore given too high values, whilst to the negative ions too low values are assigned.

A constant displacement between the radii of the positive and the negative ion is however, from BRAGG's point of view, devoid of particular interest; in this connection BRAGG does not assign to the radii mentioned by him any further significance than that the grating intervals can be additively calculated by the help of these radii.

Finally only two special cases will be more carefully examined, namely the effective radii of  $\text{Li}^+$  and  $\text{H}^+$  in crystals. We shall first examine LiI. The experimentally determined grating interval is 3,15 Å. The interval between two neighbouring iodine nuclei is then 4,45 Å. The apparent radius of  $\text{I}^-$  calculated with the help of the ionic refraction is 2,19 Å, i. e. almost exactly the half of the observed interval between two neighbouring iodine nuclei. LANDÉ<sup>1)</sup> has previously pointed out that the  $\text{Li}^+$ -ion, which however, with its two electrons, cannot constitute a cube, has probably so small an extension in space, that the iodine ions of LiI must be supposed to touch each other, rather than an iodine ion and a neighbouring lithium ion. This assumption of LANDÉ is therefore entirely confirmed by the above mentioned calculation. In order to obtain a definite idea of the effective radius of the

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Physik. 1, 193 (1920).

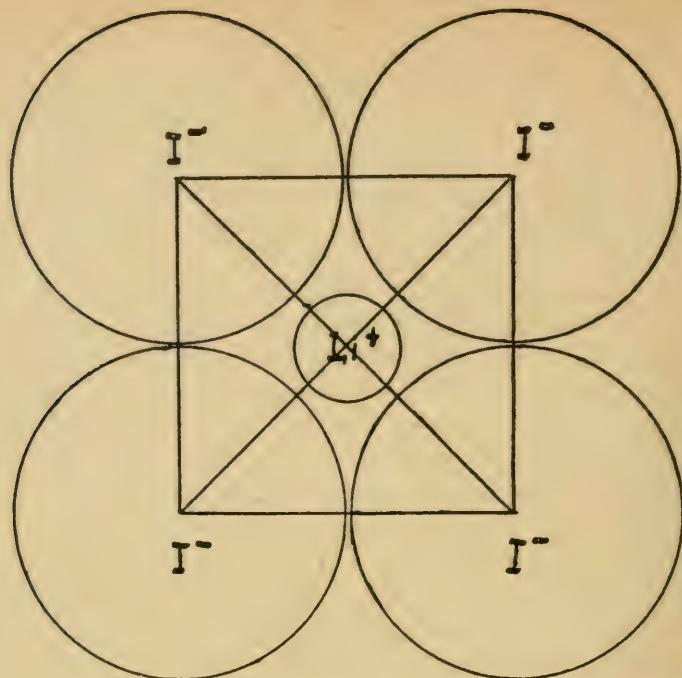


Figure 3.

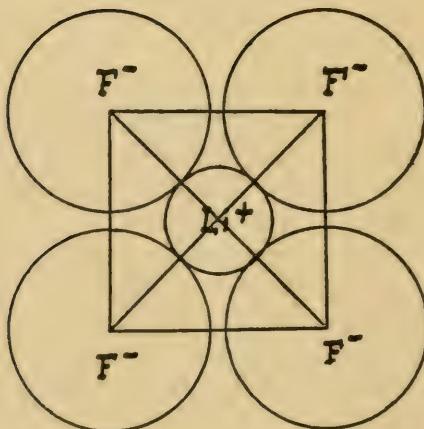
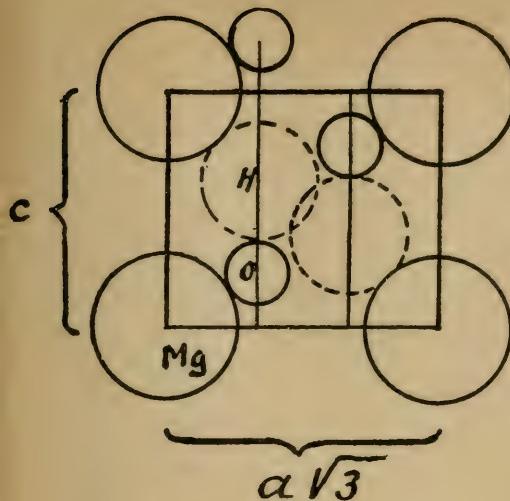
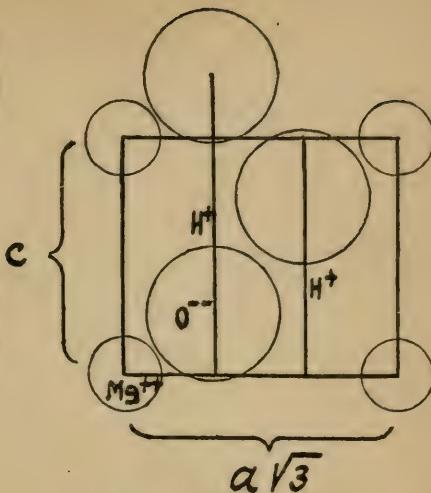


Figure 4.



$\text{Mg}(\text{OH})_2$  according to  
G. AMINOFF.

Figure 5.



$\text{Mg}(\text{OH})_2$  according to  
J. A. WASASTJERNA.

Figure 6.

$\text{Li}^+$ -ion in crystals, let us examine  $\text{LiF}$ . The observed grating distance is 2,05 Å, whilst the ionic radius of fluorine is 1,33 Å. The ionic radius of  $\text{Li}^+$  has therefore the calculated value 0,72 Å. Again taking the case of  $\text{LiI}$ , we find that the grating interval between  $\text{Li}^+$  and  $\text{I}^-$  has the calculated value 2,91 Å, a grating interval however which, according to LANDÉS assumption, cannot be realised, as the iodine ions were already touching each other. Figures 3—4 illustrate the above simple calculation.

VEGARD (Vidensk. selsk. skrifter. Mat. naturv. kl. 1921, N:o 6, Kristiania) and AMINOFF (Geol. Fören. Förhandl. Bd. 43. H. 5. 1921. Stockholm) have pointed out that the radius of the hydrogen atom in crystals is relatively great, or about 0,8—1,1 Å. With the help of W. L. BRAGGS ionic radii for  $\text{Mg}^{++}$  and  $\text{O}^{--}$  AMINOFF thus gets for  $\text{H}^+$  in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  the value 1,15 Å. That the hydrogen nucleus should have such an effective radius, is *a priori* incredible. In reality the importance of the *radius* of  $\text{H}^+$  seems to vanish entirely, when this compound is examined with the help of the ionic radii of  $\text{Mg}^{++}$  and  $\text{O}^{--}$  given in this paper.



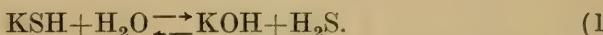
# L'hydrolyse en solutions aqueuses de sulfhydrate de potassium

par M.

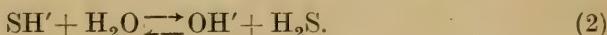
JARL A. WASASTJERNA.

(Présenté le 19 mars 1923 par O. ASCHAN et TH. HOMÉN.)

§ 1. Le sulfhydrate potassique se décompose en solution aqueuse suivant la formule



Le sel et la base étant toutefois fortement dissociés et comme la réaction se produit en réalité entre les ions  $\text{SH}'$  et  $\text{OH}'$  et les molécules non dissociées  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , il est plus correct d'exprimer la réaction par la formule



Suivant la loi d'action de masse, il se produit un équilibre indiqué par l'isotherme de réaction

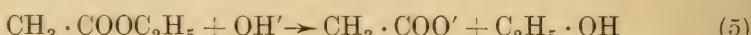
$$\frac{[\text{OH}'] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{SH}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K, \quad (3)$$

où, ainsi que dans ce qui suit, les formules placées entre crochets indiquent la concentration des molécules et des ions en question et où  $K$  est la constante d'équilibre. Ordinairement  $[\text{H}_2\text{O}]$  est supposée constante et est comprise dans la constante  $K$ , grâce à quoi la formule (3) se réduit à une formule (4) plus simple

$$\frac{[\text{OH}'] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{SH}']} = K_H, \quad (4)$$

où  $K_H$  est la constante d'hydrolyse. Pour pouvoir calculer la constante d'hydrolyse  $K_H$ , il faut déterminer expérimentalement la valeur d'un des trois variables du membre gauche de cette formule (4). Les autres variables sont alors calculées à l'aide des formules de réactions chimiques. Le problème de déterminer la constante d'hydrolyse  $K_H$  se réduit ainsi au problème de déterminer  $[OH']$ ,  $[SH']$  ou  $[H_2S]$ . Vu que le sel est faiblement hydrolysé, les méthodes servant à déterminer  $[SH']$  ne sont que d'un intérêt théorique, car la moindre erreur pourcentuelle dans la valeur de  $[SH']$  rend illusoire tout calcul de  $K_H$ , basé sur cette valeur. La recherche suivante est fondée sur la détermination de  $[OH']$ .

§ 2. Il est avéré que la réaction



est une réaction bimoléculaire <sup>1)</sup>. La vitesse de réaction est, par conséquent, dans chaque moment, proportionnelle au produit des concentrations de  $CH_3 \cdot COOC_2H_5$  et de  $OH'$ . Par la détermination de la vitesse de réaction on peut donc arriver à connaître  $[OH']$ . La méthode indiquée, servant à déterminer le degré d'hydrolyse d'un sel produit par un acide faible et une base forte, méthode, par conséquent, fondée sur la faculté du sel dissous de saponifier des esters, est généralement adoptée et devenue classique dans la chimie physique <sup>2)</sup>.

Nous étudierons d'abord théoriquement la réaction qui se produit quand un sel hydrolysé saponifie un ester. Pour nous exprimer d'une manière plus concrète, nous examinerons en premier lieu le cas KSH et  $CH_3 \cdot COOC_2H_5$ . Ainsi que nous le verrons par la suite, il sera, dans certains cas avantageux de prendre pour point de départ dans l'étude de la vitesse de réaction, une solution de KSH, contenant un excès de  $H_2S$ . Le procédé le plus simple pour la production de cet excès est d'ajouter avant le commencement de la saponification une quantité déterminée d'un acide fort, p. ex. de l'acide chlorhydrique. Nous partons donc des prévisions suivantes: à une solution de KSH on ajoute HCl et ensuite  $CH_3 \cdot COOC_2H_5$ . L'acide chlorhydrique dégage une quantité équivalente d'hydrogène sulfuré. Le temps est calculé en partant du moment où on a ajouté l'acétate d'éthyle. Soient les concentrations au moment Zéro

<sup>1)</sup> S. ARRHENIUS: Zeitschr. f. phys. Chemie 1, 110 (1887).

W. OSTWALD: Journ. f. prakt. Chemie [2], 35, 112 (1887).

<sup>2)</sup> J. SHIELDS: Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 167 (1893).

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{KSH}] = C_1 - A, \\ [\text{H}_2\text{S}] = A, \\ [\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = C_2. \end{array} \right.$$

La marche de la réaction est régie par l'équation différentielle de la vitesse de saponification et par l'isotherme de réaction (4). L'acétat d'éthyle et le sulfhydrate potassique réagissent en solution aqueuse suivant la formule schématique



Au cours de la réaction, il se dégage une quantité croissante de  $\text{H}_2\text{S}$ . Soit la concentration  $[\text{H}_2\text{S}]$  à un moment donné  $x$ . La quantité ayant réagi d'après la formule (6) est alors  $(x - A)$ , et la concentration de  $[\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = C_2 - (x - A) = C_2 - x + A$ , et la concentration de  $[\text{KSH}] = (C_1 - A) - (x - A) = C_1 - x$ . Enfin  $a_1$  désigne le degré de dissociation de KSH, ce qui donne  $[\text{SH}'] = a_1 \cdot (C_1 - x)$ . Par la formule (4) on obtient

$$[\text{OH}'] = K_H \cdot a_1 \frac{C_1 - x}{x}. \quad (7)$$

Selon ARRHENIUS (loc. cit.), SHIELDS (loc. cit.), etc. la vitesse de réaction à  $+25^\circ$  est indiquée par l'équation

$$-\frac{d}{dt} [\text{OH}'] = 6,54 \cdot [\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{OH}'], \quad (8)$$

où  $t$  est le temps indiqué en minutes. Nous mettons dans l'équation (8)  $[\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = (C_2 - x + A)$  et la valeur de  $[\text{OH}']$  suivant la formule (7) et obtenons ainsi l'équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} = 6,54 \cdot a_1 \cdot K_H \cdot \frac{(C_2 - x + A)(C_1 - x)}{x}, \quad (9)$$

dont l'équation intégrale est

$$\frac{C_1 \cdot \log \text{nat} \frac{C_1 - A}{C_1 - x} - (C_2 + A) \cdot \log \text{nat} \frac{C_2}{C_2 - x + A}}{(C_2 - C_1 + A) \cdot 6,54 \cdot t} = a_1 \cdot K_H = K_O \quad (10)$$

En connaissant, au temps  $t$ , une valeur  $x$ , nous pouvons par la formule (10) déterminer la constante d'hydrolyse  $K_H$ .

§ 3. L'acétate d'éthyle fut obtenu avec de l'alcool et de l'acide acétique par la méthode décrite dans L. GATTERMANN: Die Praxis des organischen Chemikers, 12 Aufl. 1914, p. 149, mais fut préalablement destillé avec du sodium métallique. Les solutions de sulfhydrate potassique furent obtenues avec l'hydroxyde de potassium de C. A. F. Kahlbaum. Les impuretés d'hydroxyde de potassium étaient constituées principalement par  $\text{CO}_2$  et Fe. L'hydroxyde fut pour cette raison purifié avec de l'alcool éthylique suivant la méthode ordinaire. La solution alcoolique de KOH ainsi obtenue ne put pas, par ébullition, être quantitativement délivrée d'hydroxyde ferrique colloïdal. Indépendamment de ce fait, on ajouta de l'eau soigneusement bouillie et on y introduisit  $\text{CO}_2$ -libre  $\text{H}_2\text{S}$ . On ne pouvait pas éviter des traces de  $\text{O}_2$  en employant des procédés simples. De petites quantités de soufre libre, produites pendant la réduction de  $\text{Fe(OH)}_3$ , se dissolurent en  $\text{K}_2\text{S}$  avec formation des polysulfures, lesquels se décomposèrent, toutefois, à l'introduction prolongée de  $\text{H}_2\text{S}$ , probablement avec formation d'acide persulfhydrique. Le sulfure de fer produit par  $\text{Fe(OH)}_3$  se présenta sous la forme colloïdale, mais se précipita quantitativement, quand on eut laissé la solution en repos, durant une semaine environ. La solution fut filtrée sans accès d'air, et on évapora dans le vide, en y ajoutant successivement de petites quantités d'eau. L'alcool ainsi éliminé, on introduisit, en outre,  $\text{H}_2\text{S}$  dans la solution maintenant 6-normale. L'alcool contenant des traces d'aldéhydes, lesquelles, à l'ébullition avec de l'hydroxyde de potassium, se résinifièrent, toutes les solutions concentrées prirent une couleur d'un jaune tirant légèrement sur le brun.

§ 4. De la solution environ 6-normale obtenue au moyen du procédé indiqué ci-dessus, solution contenant ainsi un excès de  $\text{H}_2\text{S}$ , on prit 10 épreuves. Une de ces épreuves fut évacuée à 12 mm. de vide durant 10 minutes, une autre subit le même traitement pendant 20 minutes et ainsi de suite, de sorte que la dernière épreuve fut évacuée pendant 1 heure et 40 minutes. Après l'avoir diluée dans de l'eau, on fit des essais de saponification en employant un procédé dont il sera question plus loin. Toutes les épreuves donnèrent pratiquement la même valeur à la constante d'hydrolyse. Cette valeur ne se modifia pas à l'addition à l'épreuve d'A mol-gr. de HCl, ce qui prouve que toutes les solutions contenaient en réalité KOH et  $\text{H}_2\text{S}$  en quantités équivalentes. Ce fait fut, cela va sans dire, d'une importance fondamentale pour la présente recherche.

§ 5. Lorsqu'on désire déterminer la quantité  $x$  ayant réagi en tant que fonction  $\varphi(t)$  du temps, il semble avantageux d'analyser chimiquement, à des moments donnés, le système examiné. Si le degré d'hydrolyse est relativement élevé, il est facile de trouver un indicateur donnant une réaction alcaline pour le sel en question mais neutre ou acide pour l'acétate produit. Ainsi SHIELDS titra, en étudiant le cyanure de potassium, la quantité restante KCN avec un acide. Dans le cas qui nous occupe, la constante de dissociation de  $H_2S$  se trouve toutefois assez voisine de la constante de dissociation de  $CH_3 \cdot COOH$ . Il est, par conséquent, théoriquement impossible de trouver un indicateur pouvant produire une réaction alcaline sur KSH sans en produire une également sur  $CH_3 \cdot COOK$ . Pour cette raison, il fallut élaborer un procédé nouveau. A la suite de plusieurs expériences différentes, la méthode suivante se montra être très avantageuse.

L'hydrogène sulfuré libre qui s'était formée, fut titré avec de l'hydroxyde de potassium. Comme la concentration d'ions hydroxyles dans une solution de KSH varie avec la concentration de la solution, il n'existe pas d'indicateur donnant d'une manière générale, c. à. d. indépendamment de la concentration de la solution, une réaction neutre pour KSH. Toutefois si on a un indicateur produisant une réaction alcaline dans une solution de sulfhydrate potassique pur mais une réaction acide dans une solution de sulfhydrate potassique contenant un excès suffisant de  $H_2S$ <sup>1)</sup>, on peut, en ajoutant à la solution de sulfhydrate potassique pur un acide minéral fort, p. ex. de l'acide chlorhydrique, déterminer la valeur de la concentration de  $H_2S$ , dont la concentration de  $OH^-$  correspondante atteint la valeur pour laquelle l'indicateur donne une réaction neutre. Si une telle détermination est faite avec une très grande précision, elle constitue une détermination colorimétrique directe de la constante d'hydrolyse. Une détermination de ce genre ne peut, toutefois, guère concourir en précision avec une détermination basée sur la recherche de la vitesse de saponification. Or, de ce qui précède il résulte que  $H_2S$  peut être titré dans une solution de KSH de la manière suivante. A une solution de KSH pur de même degré de concentration mais contenant, par conséquent, KOH et  $H_2S$  en quantités équivalentes, on ajoute un indicateur convenable, ici du phénol-phtaléïne. Puis on y ajoute du HCl jusqu'à ce que disparaîsse la couleur rouge de l'indicateur. La concentration de HCl, calculée

<sup>1)</sup> Par l'excès de  $H_2S$ , la concentration  $[OH^-]$  est, selon la formule (4), diminuée.

dans la solution de KSH, c. à. d. la concentration réelle de  $H_2S$  libre, soit  $a$ . Si l'on désire, par conséquent, titrer l'excès de  $H_2S$  dans la première solution de KSH, laquelle est supposée avoir une réaction acide avec du phénol-phtaléïne comme indicateur, on neutralise avec KOH. Il sera employé pour cette expérience  $b$  mol.-gr. de KOH par litre de solution de KSH. Au »point neutre», cette solution contient d'après ce qui précède, en outre, un excès de  $a$  mol.-gr. de  $H_2S$  par litre. La concentration primitive de  $H_2S$  libre était donc  $x = a + b$ .

Pour arriver à fixer toujours le même point neutre, on doit comparer la couleur de la solution avec celle d'une épreuve type. Ceci ne se fait, souvent, dans la pratique que pour des solutions équimoléculaires. Car si les solutions sont légèrement colorées, comme c'est le cas ici, il est plus avantageux de fixer un point neutre spécial pour chaque concentration. Ainsi les valeurs  $a$  pour des concentrations de KSH diverses ne correspondent pas exactement à la même concentration de  $OH'$ , ce qui n'agit toutefois pas, cela va sans dire, sur la valeur  $x$ , vu que les mêmes modifications, mais affectées de signes contraires, se produisent chez la quantité  $b$ .

Finalement je veux attirer l'attention sur une circonstance d'ordre pratique. Pendant le titrage avec HCl resp. KOH, la concentration en solution de KSH ne doit pas subir de modifications sensibles. Ceci comporte que l'on doit utiliser pour le titrage des solutions relativement concentrées; il faut donc titrer des quantités de solutions de KSH relativement considérables.

§ 6. Tous les essais de saponification furent effectués dans un thermostat, à une température de  $+25,0^{\circ}C$ . L'hydrogène sulfuré s'échappant facilement, ces expériences furent faites avec une solution de  $50\text{ cm}^3$  dans des flacons ERLMAYER de  $60\text{ cm}^3$ , soigneusement bouchés. Ces flacons avaient été lavés, à grand soin, à l'eau bouillante et à la vapeur surchauffée. Vu l'extrêmement basse concentration des ions  $OH'$  dans des solutions de KSH contenant  $H_2S$ , cette mesure de précaution était absolument nécessaire. Pour le titrage on utilisa la quantité totale de la solution de KSH. Un tube à parois minces passait par le bouchon du flacon et communiquait, au moyen d'un boyau, avec une burette. Ainsi le titrage pouvait s'effectuer sans donner passage à l'air. Par suite de la pression exercée par l'hydrogène sulfuré, il fallut souvent se servir d'une colonne de liquide assez élevée. Les résultats acquis sont résumés dans les tableaux I—III. Les quantités  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $A$  et  $x$  sont définies au § 2, tandis que la quantité  $a$  est définie au § 5. La signification de  $K_O$  ressort de la formule (10).

Tableau I.

$C_1 = 0,01034 \quad C_2 = 0,1801 \quad a = 0,00034$			
t	A	x	$K_o \cdot 10^3$
2775	0,00000	0,00247	10,80
4275	»	0,00283	9,57
5685	»	0,00311	8,91
8475	»	0,00383	9,70
11400	»	0,00421	9,06
13130	»	0,00440	8,76
Moyenne		9,47	

Tableau II.

$C_1 = 0,1035 \quad C_2 = 0,4507 \quad a = 0,0039$			
t	A	x	$K_o \cdot 10^3$
1370	0,0039	0,0095	9,72
2799	0,0039	0,0130	10,02
2803	0,0000	0,0121	9,47
4283	»	0,0137	8,05
5671	»	0,0168	9,43
7110	»	0,0181	8,81
10049	»	0,0216	9,17
11427	»	0,0229	9,17
Moyenne			9,23

Tableau III.

$C_1 = 1,083 \quad C_2 = 0,451 \quad a = 0,0167$			
t	A	x	$K_o \cdot 10^3$
820	0,0172	0,0258	7,26
1370	0,0189	0,0331	8,80
2210	0,0172	0,0367	7,83
2830	0,0180	0,0404	7,66
3680	0,0167	0,0458	8,30
4250	0,0155	0,0495	8,81
5090	0,0155	0,0558	9,69
Moyenne			8,34

§ 7. Il est d'un certain intérêt de trouver la vitesse de saponification dans des solutions de KSH très concentrées. Mais on peut s'attendre, dans de telles circonstances, à ce que la pression partielle de l'hydrogène sulfuré croisse rapidement au cours de la saponification. Le titrage devient, pour une concentration de KSH croissante, de plus en plus aléatoire. Il est donc naturel de déterminer la vitesse de réaction par la mesure de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré en tant que fonction du temps. Il est rendu compte ci-après, succinctement, d'une expérience basée sur cette idée.

On se servit, au cours du travail, d'une solution 5,65 normale de

sulfhydrate potassique. Pour simplifier le mécanisme de réaction, on ajouta à la solution un excès d'acétate d'éthyle, grâce à quoi la concentration d'acétate d'éthyle resta constante durant l'expérience. La solubilité de l'acétate d'éthyle en solution 5,65 n. de KSH fut déterminée à  $+25^\circ$ , et se trouva être de 0,151 mol. gr. par litre. Ensuite on détermina la solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$  à  $25^\circ$  et 760 mm Hg de pression d'hydrogène sulfuré en solution 5,65 n. de KSH; il fut procédé de sorte que la quantité d'hydrogène sulfuré dissous fut titrée avec KOH, d'après la méthode expliquée au § 5. La solubilité indiquée en mol.-gr. par litre, se trouva être de  $0,0001447 \times 760$ . Ainsi on arrive par des calculs à donner à la pression p mm. une solubilité de  $0,0001447 \times p$  mol.-gr. par litre.

La saponification fut effectuée dans un alambic placé dans un thermostat, à  $+25^\circ\text{C}$ . Cet alambic communiquait avec un manomètre Hg, construit en vue de ce but spécial. Le volume du liquide était de 50 cm<sup>3</sup>, celui du gaz de 99,8 cm<sup>3</sup>. Pour simplifier les calculs nous multiplions ces volumes par 20. Nous nous figurons donc un système composé d'une solution de 1 litre et, pratiquement, de 2 litres de phase gazeuse.

Soit p la pression partielle de  $\text{H}_2\text{S}$ . La phase gazeuse contient alors  $0,0001076 \times p$  mol.-gr. de  $\text{H}_2\text{S}$ , tandis que la solution contient d'après ce qui a été dit ci-dessus,  $0,0001447 \times p$  mol.-gr. de  $\text{H}_2\text{S}$ . La quantité totale de  $\text{H}_2\text{S}$ , formée lors de la réaction, est donc  $x = 0,0002523 \times p$ . Suivant la formule (4) nous avons donc

$$[\text{OH}'] = \frac{[\text{SH}']}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot K_H. \quad (11)$$

En mettant  $[\text{SH}'] = a_1 \times [\text{KSH}]$ , nous obtenons pour la vitesse de réaction la formule ci-après

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 6,54 \cdot a_1 \cdot [K_H] \cdot [CH_3 \cdot COOC_2H_5] \cdot \frac{[KSH]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \\ &= 6,54 \cdot 0,151 \cdot \frac{5,65}{0,0001447 \cdot p} \cdot K_O. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Si nous remplaçons  $\frac{dx}{dt}$  par  $0,0002523 \frac{dp}{dt}$  et intégrons l'équation, nous avons, en y introduisant le temps T calculé en 24 heures,

$$K_O \cdot T = 2,272 \cdot 10^{-12} \cdot p^2. \quad (13)$$

Durant les mesures, l'atmosphère au-dessus de la solution se composait

de  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3 \cdot COOC_2H_5$  et  $H_2S$ . Si  $P$  désigne la pression mesurée, on obtient

$$P = p + \pi_0 \quad (14)$$

où  $\pi_0$  est une constante. La constante  $K_O$  est facilement calculée de la manière suivante. Les pressions  $P_1$  et  $p_1$  se rapportent au temps  $T_1$ , tandis que les pressions  $P_2$  et  $p_2$  se rapportent au temps  $T_2$ . On a alors les équations

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = \left( \frac{K_O}{2,272 \cdot 10^{-12}} \right)^{1/2} \cdot T_1^{1/2}, \\ p_2 = \left( \frac{K_O}{2,272 \cdot 10^{-12}} \right)^{1/2} \cdot T_2^{1/2}, \end{array} \right. \quad (15 \text{ a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = \left( \frac{K_O}{2,272 \cdot 10^{-12}} \right)^{1/2} \cdot T_1^{1/2}, \\ p_2 = \left( \frac{K_O}{2,272 \cdot 10^{-12}} \right)^{1/2} \cdot T_2^{1/2}, \end{array} \right. \quad (15 \text{ b})$$

et, par conséquent,

$$P_2 - P_1 = p_2 - p_1 = (T_2^{1/2} - T_1^{1/2}) \cdot \left( \frac{K_O}{2,272 \cdot 10^{-12}} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

d'où suit finalement

$$K_O = 2,272 \cdot 10^{-12} \cdot \left( \frac{P_2 - P_1}{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}} \right)^2. \quad (17)$$

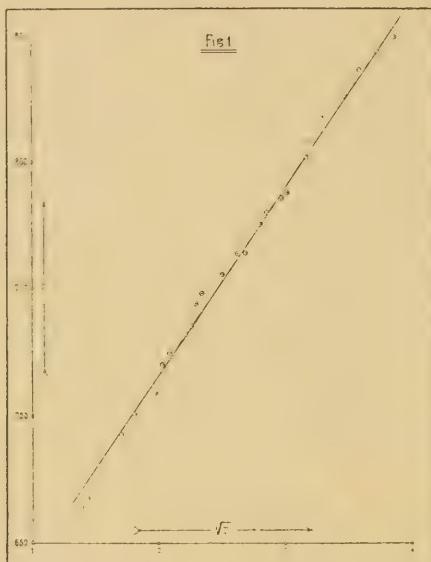
Le tableau IV indique les pressions  $P$ , mesurées aux temps  $T$ , en mm. de mercure.

Tableau IV.

T	P	T	P
1,92	664,1	6,90	763,8
2,08	667,5	7,26	763,8
2,33	678,4	7,87	775,3
2,92	692,5	8,18	780,2
3,29	700,4	8,87	785,3
3,92	708,9	9,12	787,5
4,12	720,0	10,08	800,8
4,33	724,3	10,25	807,7
4,92	732,0	10,92	817,3
5,12	735,0	12,08	825,9
5,29	743,8	13,02	836,0
5,96	748,1	14,02	843,5
6,31	755,2	15,02	849,0

Théoriquement (formule 17) l'expression  $\frac{P_2 - P_1}{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}}$  doit être constante.

Si les pressions mesurées  $P$  sont marquées dans un système à angles droits de coordonnées comme ordonnées et  $\sqrt{T}$  comme abscisse, les points obtenus de la sorte se trouvent avec une précision satisfaisante sur une ligne droite, ainsi qu'il ressort de la figure I. Le rapport entre  $P$  et  $T$  est, en effet, indiqué d'une manière assez exacte par la formule (17), en donnant à la constante  $K_O$  la valeur  $1,28 \cdot 10^{-8}$ .



§ 8. Examinons d'abord de plus près les nombres obtenus pour les solutions 0,01 et 0,10 normales de KSH. La valeur d' $\alpha$  n'est pas déterminée en solutions de sulfhydrate potassique, mais d'après NOYES et FALK<sup>1)</sup> nous aurions à donner à  $a_1$ , en solution 0,01 normale, la valeur 0,94 et, en solution 0,10 normale, la valeur 0,85. Ceci, il est vrai, à une température de 18°. En utilisant ces chiffres, nous obtenons pour 0,01 n. KSH la valeur  $K_H = 10,1 \cdot 10^{-8}$  et pour 0,10 n. KSH la valeur  $K_H = 10,9 \cdot 10^{-8}$ , ou, en moyenne,  $10,5 \cdot 10^{-8}$ .

A cet égard il faut observer qu'une recherche relative au degré d'hydrolyse dans des solutions de sulfhydrate potassique a déjà été

<sup>1)</sup> NOYES et FALK, Journ. Amer. Chem. Soc. 34, (1912), p. 454.

WILLIAM C. MC C. LEWIS, Traité de chimie physique, Tome I, p. 175—178.

faite antérieurement. L'alcool diacétone peut se décomposer en deux molécules d'acétone. Cette réaction est influencée catalytiquement par des ions OH<sup>-</sup><sup>1)</sup>. Au moyen d'une méthode dilatométrique basée sur le fait précité, KÜSTER et HEBERLEIN<sup>2)</sup> ont essayé de déterminer la constante d'hydrolyse de KSH et constaté que le degré d'hydrolyse d'une solution 0,1 normale était de 0,15 %. D'après le présent travail cette valeur est certainement trop élevée.

§ 9. Le produit des ions [H<sup>+</sup>] · [OH<sup>-</sup>] de l'eau à 25°C a, suivant les recherches les plus récentes de NOYES<sup>3)</sup> et de ses collaborateurs, la valeur 0,82 · 10<sup>-14</sup>. On a ainsi l'équation

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 0,82 \cdot 10^{-14}. \quad (18)$$

L'équilibre

$$\frac{[H^+] \cdot [SH^-]}{[H_2S]} = K_S \quad (19)$$

est déterminé par la constante K<sub>S</sub> de dissociation de l'hydrogène sulfuré. Si les équations (4), (18) et (19) sont résolues par rapport à K<sub>S</sub>, on obtient

$$K_S = \frac{K_W}{K_H} \quad (20)$$

En plaçant dans cette équation les valeurs K<sub>W</sub> = 0,82 · 10<sup>-14</sup> et K<sub>H</sub> = 10,5 · 10<sup>-8</sup> nous avons

$$(K_{S, 25^\circ}) = 7,8 \cdot 10^{-8} \quad (21)$$

à une température de +25°C. WALKER et CORMACK<sup>4)</sup> ont établi, par des mesures de la conductibilité électrolythique de solutions de H<sub>2</sub>S à +18°C.

$$(K_{S, 18^\circ}) = 5,7 \cdot 10^{-8} \quad (22)$$

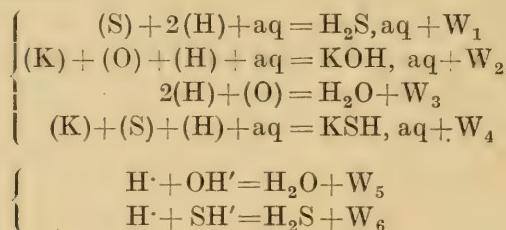
<sup>1)</sup> KÖLICHEN, Zeitsehr. f. phys. Chemie 33, (1900), p. 173.

<sup>2)</sup> KÜSTER et HEBERLEIN, Zeitschr. f. anorg. Chemie 43, 1905, p. 53.

<sup>3)</sup> NOYES et collaborateurs, The electrical conductivity of aqueous solutions. Carnegie Institution 1907; KANOLT, Journ. of the Amer. Chem. Soc. 29, 1907, p. 1414; NOYES, KATO et SOSMANN, Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 1910, p. 20; comp. FALES et NELSON, Journ. of the Amer. Chem. Soc. 37, 1915, p. 2769; BEANS et OAKES, Ibid. 42, 1920, p. 2116; KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farben-indikatoren, Julius Springer, Berlin 1921.

<sup>4)</sup> WALKER et CORMACK; Journ. Chem. Soc. London 27, 5 (1900).

La différence sensible qui existe entre ces nombres indique que la chaleur de dissociation de  $\text{H}_2\text{S}$  est assez élevée. Suivant l'isochore de réaction de VAN'T HOFF en nous basant sur les valeurs (21) et (22) nous obtenons pour la chaleur de dissociation la valeur — 7,700 cal. La chaleur de dissociation est toutefois facile à calculer en partant de données purement thermo-chimiques. Si nous désignons par  $W$  la chaleur de formation, et définissons



nous obtenons l'équation

$$W_6 = W_1 + W_2 - W_3 - W_4 + W_5. \quad (23)$$

$W_1$  a, d'après THOMSEN<sup>1)</sup> la valeur 7,290 cal.,  $W_2$  a d'après THOMSEN<sup>2)</sup> la valeur 116,460 cal., tandis que BERTHELOT<sup>3)</sup> indique 117,000 cal. Nous acceptons la moyenne ou 116,780 cal. THOMSEN<sup>4)</sup> a trouvé pour  $W_3$  la valeur 68,360 cal. tandis que RÜMELIN<sup>5)</sup> a obtenu la valeur  $W_3 = 68,150$ .  $W_4$  a, suivant THOMSEN<sup>6)</sup>, la valeur 63,130 cal.  $W_5$  a la valeur<sup>7)</sup> 13,800 cal. D'après la formule (23) la chaleur de dissociation de  $\text{H}_2\text{S} = -6,500$  cal. Ce nombre est, cela va sans dire, assez incertain, comme c'est également le cas pour la valeur — 7,700 cal. calculée sur l'isochore de réaction. La conformité doit donc être considérée comme étant satisfaisante.

§ 10. Nous passons maintenant à la question concernant l'hydrolyse des solutions plus concentrées. L'équation différentielle de la vitesse de saponification n'est pas exacte en présence de grandes quantités

<sup>1)</sup> THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen, Leipzig, Vol. 4, p. 188.

<sup>2)</sup> THOMSEN, loc. cit. Vol. 3, p. 239.

<sup>3)</sup> BERTHELOT, Thermochemie, Paris 1897. Vol. 2. p. 178.

<sup>4)</sup> THOMSEN, loc. cit. Vol. 2. p. 52.

<sup>5)</sup> RÜMELIN, Zeitschr. f. phys. Chemie 58, 455 (1907).

<sup>6)</sup> THOMSEN, Termokemiske Undersøgelser, Köbenhavn 1905, p. 312.

<sup>7)</sup> Cf. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Julius Springer, Berlin 1912, p. 901. — Comme la chaleur de formation a été déterminé à des températures différentes, les déterminations a été indiquée ici à 18°.

de sels neutres. Ce phénomène a été relevé et étudié par ARRHENIUS<sup>1)</sup> SPOHR<sup>2)</sup> et HARNED<sup>3)</sup>. Cette action dénommée l'action de sel neutre peut être introduite dans l'équation différentielle de la vitesse de réaction par une facteur F. Ce facteur F constitue une fonction du caractère du sel neutre, de la concentration du sel, de la concentration des ions hydroxyles et de la température. Une action, à certains égards analogue, de sels neutres, se produit dans l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle catalytiquement influencée par des ions d'hydrogène. Le problème qui vient d'être mentionné, a été étudié par HARNED<sup>4)</sup> et ÅKERLÖF<sup>5)</sup>. Ce dernier a réussi à montrer que la vitesse de l'hydrolyse constitue une fonction de l'activité des ions hydrogène, modifié par la présence du sel neutre. La question de savoir si on réussira à l'avenir à définir, aussi dans le cas que nous avons étudié, l'action du sel neutre comme une fonction de variables plus générales que celle qui sont mentionnées ici antérieurement, ou si cela ne se fera pas, peut jusqu'à nouvel ordre, être laissée sans réponse. En présence d'un sel neutre, la vitesse de réaction à 25°C est, toutefois, formellement déterminée par l'équation

$$-\frac{d}{dt} [\text{KOH}] = 6,54 \cdot F \cdot [\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{KOH}] \quad (24)$$

Il semble peut-être, à un examen superficiel, inconséquent d'éliminer de la formule le degré de dissociation de KOH. D'après HARNED<sup>1)</sup> l'activité de l'ion OH' va croissant malgré le degré de dissociation décroissant à l'addition d'une quantité considérable de sel neutre. L'observation du degré de dissociation est dans ce cas physiquement sans importance.

On peut, toutefois, admettre, approximativement, le fait que le degré de dissociation de la base est le même que celui du sel neutre présent. Cela étant, l'action exercée par un sel neutre sur la vitesse de réaction pendant une saponification avec KSH, peut être simplement observée de la manière suivante: le membre droit de l'équation (9) est multiplié par le facteur F, tandis que le facteur  $\alpha_1$  est supprimé.

<sup>1)</sup> ARRHENIUS, Bih. K. Svenska Vet. Akad. Handl. B. Afd. II, N:o 2, 1887 et Zeitschr. f. phys. Chemie 1, 110 (1887).

<sup>2)</sup> SPOHR, Journ. f. prakt. Chemie N. F. 32, 51 (1885). Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 194 (1888).

<sup>3)</sup> HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1461 (1918).

<sup>4)</sup> HARNED, loc. cit.

<sup>5)</sup> ÅKERLÖF, Zeitschr. f. phys. Chemie 98, 260 (1921).

De cette manière on remplace dans la formule définitive (10) la quantité  $a_1$  par la quantité F. Posé que  $K_H$  garde aussi en solution concentrée sa valeur intacte, on obtient pour une solution concentrée l'équation

$$F = \frac{K_O}{10,5 \cdot 10^{-8}} \quad (25)$$

Pour la solution  $\frac{1}{1}$  normale, on obtient ainsi  $F=0,79$ . La présence de 1 mol. gr. de KSH par litre diminue donc de 20 % environ la vitesse théorique de la saponification.

Il est intéressant de comparer cette dépression avec l'action de sel neutre, produite par KCl. Les chiffres ci-après sont basés sur les ouvrages de SPOHR précités. Les expériences de ce savant, faites avec des solutions concentrées diverses de KOH, montrent que l'action de sels neutres croît quand la concentration de OH' décroît. A 25° et [OH']=0,02, la dépression pourcentuelle produite par une solution  $\frac{1}{1}$  normale de KCl était de 16 % environ. En observant l'action de sel neutre pour [OH']=0,02, 0,04 et 0,12 on extrapole, pour [OH']=0 et à une température de 25°, une dépression de la vitesse de saponification de 25—30 % environ. Ce dernier nombre est toutefois assez incertain. On peut pourtant constater que KSH, ainsi que KCl diminue la vitesse de réaction pendant la saponification de l'acétate d'éthyle, mais que l'effet de KSH est plus faible, c. à. d. qu'il se monte à  $\frac{3}{4}$  environ de celui produit par KCl.

§ 11. Mais en calculant la fonction F suivant la formule (25), de la plus forte des solutions de KSH examinées ici et dont la normalité était de 5,65, on obtient la valeur  $F=0,12$ . L'action du sel neutre ne serait donc pas au-dessous de 88 % tandis que l'on ne peut guère expliquer une dépression excédant 50—60 %. Tout cela donné, il faut supposer que le degré d'hydrolyse dans des solutions (5,65 normale) fortement concentrées baisse sensiblement au-dessous de sa valeur calculée.

La présente recherche a été faite en partie au *Laboratoire de chimie* et en partie au *Laboratoire de physique appliquée* de l'*Université d'Helsingfors*. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à M. M. les Professeurs O. ASCHAN, L. W. ÖHOLM et TH. HOMÉN, pour l'intérêt bien-

veillant qu'ils m'ont témoigné au cours de ces expériences. Je désire également remercier L'Etudiant H. KRANCK, qui a apporté tous ses soins à m'assister dans les travaux de préparation, dans les analyses et mesures.

---

*Résumé.*

- 1° En vue de l'étude de la saponification de l'acétate d'éthyle par le sulfhydrate potassique, deux méthodes nouvelles relatives à l'analyse du système réactif à des moments donnés ont été élaborées.
  - 2° La constante d'hydrolyse de KSH à 25° C. équivaut à  $10,5 \cdot 10^{-8}$ . La première constante de dissociation de  $\text{H}_2\text{S}$  a, à la même température, la valeur  $7,8 \cdot 10^{-8}$ .
  - 3° En combinant la dite valeur de la constante de dissociation à +25° C. avec celle qu'ont constatée WALKER et CORMACK à +18°, on calcule une chaleur de dissociation = -7,700 cal. tandis qu'un calcul purement thermo-chimique donne -6,500 cal.
  - 4° Le sulfhydrate potassique diminue par sa présence la vitesse de réaction pendant la saponification. Cet effet constitue  $\frac{3}{4}$  environ de l'action correspondante produite par KCl.
  - 5° Dans des concentrations de KSH très élevées, le degré d'hydrolyse baisse sensiblement au-dessous de sa valeur calculée.
- 
-



## Sur l'hydrolyse du monosulfure de potassium

par M.

JARL A. WASASTJERNA.

(Présenté le 19 mars 1923 par O. ASCHAN et TH. HOMÉN.)

§ 1. Les sulfures alcalins ont dans leurs dissolutions aqueuses une réaction fortement alcaline, provenant d'une forte décomposition hydrolytique. KÜSTER et HEBERLEIN<sup>1)</sup> ont fait un essai de déterminer le degré d'hydrolyse dans une dissolution de sulfure de soude décinormale. Ils se servirent à ce but d'une réaction, qui par catalyse est influencée par des ions hydroxyles, c. à. d. de la décomposition de l'alcool diacététique en deux molécules d'acétone. Cette réaction dont la vitesse selon KÖLICHEN<sup>2)</sup> est proportionnelle à la concentration des ions hydroxyles dans la dissolution, est accompagnée d'un grand changement de volume qui, d'après cet auteur, serait proportionnel à la quantité scindée. Cela permit à KÜSTER et HEBERLEIN de déterminer par la dilatation la vitesse de réaction. Ils trouvèrent par ces expériences un degré d'hydrolyse de 86,4 pour cent.

Selon une simple méthode introduite par WALKER<sup>3)</sup> et plus tard employée par BREDIG<sup>4)</sup> et d'autres auteurs on peut cependant calculer le degré d'hydrolyse dans des dissolutions salines à l'aide de la conductibilité électrolytique des sels en question. Des mesures de SCHAEFFER<sup>5)</sup> et BOCK<sup>6)</sup> de la conductibilité des dissolutions de  $\text{Na}_2\text{S}$  et de

<sup>1)</sup> KÜSTER & HEBERLEIN: Zeitschr. f. anorg. Chemie 43, 53, 1905.<sup>2)</sup> KÖLICHEN: Zeitschr. f. phys. Chemie 33, 173, 1900.<sup>3)</sup> WALKER: Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 319, 1889.<sup>4)</sup> BREDIG: Zeitschr. f. phys. Chemie 13, 289, 1894.<sup>5)</sup> SCHAEFFER: Dissertation.<sup>6)</sup> BOCK: Wied. Ann. 30, 634, 1887.

$K_2S$  indiquent, comme aussi KNOX<sup>1)</sup> le signale, que le degré d'hydrolyse dans des dissolutions décinormales dépasserait considérablement la valeur trouvée par KÜSTER et HEBERLEIN. Ainsi KNOX calcule à l'aide des mesures de SCHAEFFER la valeur de 94 % pour une dissolution décinormale. Ce chiffre est pourtant assez incertain.

KNOX a cependant refait les essais de KÜSTER et HEBERLEIN en appliquant des corrections dépendants du degré de dissociation. Il a trouvé pour une dissolution décinormale un degré d'hydrolyse de 101 %, c. à. d. un chiffre inacceptable, et pour une dissolution 0,05 N un degré de 98,7 %.

Enfin KNOX a examiné la solubilité de  $HgS$  dans des dissolutions de  $Na_2S$ . Le sulfure mercurique se dissout en formant un sel double, selon KNOX le sel  $Na_2HgS_2$ . L'équilibre dans la dissolution, et donc aussi la solubilité apparente de  $HgS$ , dépend de la concentration des ions  $S''$ ; et KNOX a ainsi trouvé par un calcul fondé sur cette condition d'équilibre, pour la constante d'hydrolyse de  $Na_2S$  la valeur de 10 à peu près, correspondant à une hydrolyse de 99,5 % dans une dissolution de 0,05 N.

§ 2. La présente recherche du degré d'hydrolyse dans des dissolutions de sulfure de potassium est fondée sur une mesure de la concentration des ions hydroxyles, ou, plus juste, sur une détermination de la vitesse de la saponification de l'acétate d'éthyle sous l'influence du sulfure de potassium. Une analyse chimique du système réactif ne put cependant être faite à des temps exactement définis, la vitesse de réaction atteignant des valeurs très élevées par suite de l'hydrolyse extrêmement forte. Il fallait donc trouver une méthode physique à l'aide de laquelle les quantités décomposées étaient faciles à déterminer durant le cours de la réaction à des moments fixés. La première des deux méthodes employées dans cette recherche était fondée sur le changement de l'indice de réfraction du système réactif. Comme ce changement était relativement insignifiant, il était évidemment convenable d'employer pour la mesure une méthode différentielle des plus sensibles. Une détermination de la différence entre les indices de réfraction de deux dissolutions peut se faire avec extrême précision à l'aide du réfractomètre à interférence construit par LÖWE. Des franges distinctes n'apparaissent pourtant que lorsqu'il existe un équilibre thermique complété. L'effet thermique de la réaction qui avait lieu

<sup>1)</sup> KNOX: Trans. Faraday Soc. Vol. VI, Part 1, July, 1908; p. 29.

dans la dissolution rendait pour cela impossible l'emploi de cet appareil subtil.

Une mesure moins précise mais comparativement moins sensible pour de légères variations de température peut être faite à l'aide du réfractomètre de PULFRICH.

§ 3. La plus grande difficulté résidait dans la détermination, mieux dit dans le calcul, de l'indice de réfraction au moment même où l'on ajoutait l'acétate d'éthyle. Pour les dissolutions de  $K_2S$  examinées l'on pouvait s'attendre à un degré d'hydrolyse près de 99 %. Il en suit que l'erreur permise dans le calcul de la vitesse de réaction était seulement une fraction de 1 %. Il s'est montré que la précision nécessaire pour le calcul du point de zéro ne pouvait être atteinte. Aussi la seconde méthode employée dans cette recherche se basant sur la mesure de la conductibilité électrolytique du système réactif avait ce défaut, même à un plus haut degré.

Pour cette cause il est utile d'examiner immédiatement théoriquement les possibilités d'un calcul de la vitesse de réaction en supposant que la valeur de la grandeur physique mesurée au temps 0, ainsi que le déplacement total de la valeur de cette grandeur causé par la réaction, soient inconnus. Outre la concentration  $[OH']$ , apparaissent encore deux inconnues. Pour calculer la concentration  $[OH']$ , en éliminant les deux autres inconnues, il faut donc déterminer trois valeurs pour la fonction du temps examiné. De plus il faut faire remarquer, que pour de hautes concentrations, comme dans le cas en question, l'équation différentielle pour la vitesse de réaction n'est plus exacte. Aussi le changement de température, produit par l'effet thermique de la réaction affecte-t-il tout autant la constante de vitesse que directement la grandeur examinée. Enfin il faut admettre que le déplacement de la valeur de la grandeur physique mesurée n'est pas en rapport exactement linéaire avec la quantité entrée en réaction.

Si l'on prend égard à tous ces points le calcul ne peut être directement basé sur la définition mathématique d'une fonction appropriée des valeurs qu'accepte la grandeur physique à trois temps différents. Au contraire il faut déterminer empiriquement une valeur de cette fonction répondant à une concentration de  $OH'$  voisine de celle de la dissolution de  $K_2S$  qui est à étudier. On y arrive le plus simplement par un calcul de cette fonction trouvées en faisant la saponification avec une dissolution de potasse, dont la concentration est pareille à celle de la dissolution de  $K_2S$  en question. Finalement le calcul du

degré d'hydrolyse ne devra se baser que sur la concentration connue de la dissolution de potasse ainsi que sur les différences entre les valeurs qu'accepte la fonction pour les dissolutions de KOH et de  $K_2S$ . La signification de cette différence peut ou bien être interprétée à l'aide d'un calcul mathématique de la dérivée de la fonction, ou bien être trouvée par une détermination expérimentale des valeurs qu'accepte la fonction pour des dissolutions de potasse de concentrations différentes. Dans le présent travail les deux procédés ont été appliqués.

Dans une dissolution de monosulfure de potassium l'équilibre entre KOH, KSH et  $K_2S$  est défini par l'isotherme de réaction

$$\frac{[KOH] \cdot [KSH]}{[K_2S]} = K_H, \quad (1)$$

où les formules entre parenthèses anguleuses désignent les concentrations des composés en question et où  $K_H$  est la constante d'hydrolyse. L'hydrolyse étant très grande, [KSH] reste en pratique constant durant la saponification. Il en suit que le quotient  $[KOH]/[K_2S]$  est aussi constant. En définissant la vitesse de réaction  $\frac{dx}{dt}$  de la saponification avec KOH par l'équation

$$\frac{dx}{dt} = K_0 \cdot (a_0 - x) (b_0 - x), \quad (2)$$

où  $x$  est la quantité entrée en réaction par litre,  $K_0$  la constante de vitesse,  $t$  le temps,  $a_0$  et  $b_0$  les concentrations originaires de KOH et  $CH_3COOC_2H_5$ , on peut rendre la vitesse de réaction de la saponification avec  $K_2S$  par une formule de l'aspect

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) (b - x) = K_0 \cdot a \cdot (a - x) (b - x), \quad (3)$$

où maintenant  $a$  désigne la concentration originale du sulfure de potassium et  $b$  comme auparavant la concentration de l'acétate d'éthyle.

Le degré d'hydrolyse est indiqué directement par le quotient  $\frac{K}{K_0} = a$ .

En intégrant l'équation différentielle (3), on obtient l'équation

$$K \cdot a = \frac{1}{(a - b) \cdot t} \cdot \ln \frac{b}{a} \cdot \frac{a - x}{b - x} \quad (4)$$

De l'équation (4) on tire

$$x = a \cdot b \cdot \frac{e^{K_0 \alpha (a-b) \cdot t} - 1}{a \cdot e^{K_0 \alpha (a-b) t} - b} \quad (5)$$

Soient  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  trois valeurs répondant aux temps  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$ . Les valeurs coordonnées de la grandeur physique soient  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  et  $\xi_3$ . Posons

$$\varphi = \frac{\xi_2 - \xi_3}{\xi_1 - \xi_3}$$

et admettons que  $(\xi_2 - \xi_3) / (\xi_1 - \xi_3) = (x_2 - x_3) / (x_1 - x_3)$ . Alors la fonction  $\varphi$  est égale à une fonction  $\psi$  définie selon (5) par l'équation

$$\psi = \frac{\frac{e^{K_0 \alpha (a-b) t_2} - 1}{a \cdot e^{K_0 \alpha (a-b) t_2} - b} - \frac{e^{K_0 \alpha (a-b) t_3} - 1}{a \cdot e^{K_0 \alpha (a-b) t_3} - b}}{\frac{e^{K_0 \alpha (a-b) t_1} - 1}{a \cdot e^{K_0 \alpha (a-b) t_1} - b} - \frac{e^{K_0 \alpha (a-b) t_3} - 1}{a \cdot e^{K_0 \alpha (a-b) t_3} - b}} \quad (6)$$

En saponifiant de l'acétate d'éthyle avec KOH, on a  $a = 1$ . La fonction  $\varphi$  ait la valeur  $\varphi((1))$ , tandis que la fonction pour la saponification avec K<sub>2</sub>S soit  $\varphi((a))$ . Supposé que  $a = a_0$  et  $b = b_0$  on a l'équation

$$(1-a) = \frac{\varphi((1)) - \varphi((a))}{(\partial \psi : \partial a)_{a=1}} \quad (7)$$

Comme l'on verra plus tard, il faut encore corriger la différence  $\varphi((1)) - \varphi((a))$  par rapport à la variation de température durant l'expérience. En attendant faisons abstraction de cette correction. Enfin il faudra soustraire de la dépression relative de la vitesse de réaction calculée d'après la formule (7) une «action de sel neutre» causée par KSH.

§ 4. En faisant avec le réfractomètre de PULFRICH une analyse optique de la vitesse de la saponification à 25°C d'une dissolution 0,0874 N d'acétate d'éthyle avec KOH d'une concentration de 0,1177 j'obtint le résultat suivant:

*Tableau I.*  
 $[\text{KOH}] = 0,1177$ ;  $[\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,0874$

$t$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	$\infty$
$-(n_t - n_{0,5}) \cdot 10^5$	0	3,63	6,88	8,89	10,74	11,90	13,14	14,22	14,92	15,54	15,61	15,92	19,17

Dans ce tableau  $t$  désigne le temps en minutes et  $(n_t - n_{0,5})$  la différence entre l'indice de réfraction au temps  $t$  minutes et celui au temps 0,5 minutes. Chaque valeur est la moyenne de 9 observations. Il n'était pas facile d'ajouter vite une quantité précise d'acétate d'éthyle à la dissolution de KOH, la quantité en question étant minime; pour y remédier j'ai fait une dissolution aqueuse d'acétate d'éthyle et j'en ajoutais avec une pipette 10 cm<sup>3</sup> à 50 cm<sup>3</sup> de potasse.

Il était assez intéressant d'apprendre à connaître approximativement la valeur de  $(n_{0,5} - n_0)$ . D'abord une dissolution 0,1177 N de KOH fut faite et examinée au réfractomètre simplement en précisant la position de la vis micrométrique où le réticule dans le tube coïncida avec la limite du champ de lumière. Puis une correction fut calculée pour le zéro ainsi trouvé, qui se rapportait à la quantité d'acétate d'éthyle se trouvant dans les dissolutions examinées = 0,0874 mol par litre. Pour trouver cette correction, j'ai procédé comme suit. Les positions de la vis micrométrique furent déterminées pour de l'eau et pour une dissolution 0,0874 N d'acétate d'éthyle et la différence, 63 degrés d'échelle, fut additionnée au chiffre indiquant la position de la vis micrométrique déterminée auparavant pour une dissolution 0,1177 N de KOH.

En désignant  $(n_t - n_0) = (\Delta n)_t$  et en posant  $\frac{x}{b} = \frac{(\Delta n)_t}{(\Delta n)_\infty} = \frac{p}{100}$ , où  $p$  est la quantité décomposée de l'acétate d'éthyle calculée en pour cent de la quantité totale du début on obtient le tableau suivant:

*Tableau II.*  
 $[\text{KOH}] = 0,1177$ ;  $[\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,0874$

$t$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	$\infty$
$-(\Delta n)_t \cdot 10^5$	8,35	11,98	15,23	17,24	19,09	20,25	21,49	22,57	23,27	23,89	23,96	24,27	27,52
$p$	30,3	43,5	55,3	62,6	69,4	73,6	78,1	82,0	84,6	86,8	87,1	88,2	100.
$K$	7,0	6,0	6,1	5,9	6,1	6,0	6,1	6,4	6,5	6,5	6,1	5,9	-

La ligne inférieure du tableau II contient la constante de la vitesse K calculée à l'aide de la valeur  $p$ . En moyenne K a la valeur 6,2. D'après ARRHENIUS<sup>1)</sup>, SHIELDS<sup>2)</sup> et d'autres la constante a, à 25°C, la valeur 6,5 pour des dissolutions étendues. La concordance est satisfaisante vu les difficultés ci-dessus indiquées. Le résultat de TRAUTZ et VOLKMANN qu'une augmentation de [OH'] entraîne une forte hausse de K n'est donc pas juste.

Pour avoir une idée de la précision des chiffres indiqués j'ai calculé l'erreur probable pour chaque valeur  $p$ , en acceptant la justesse du zéro. L'erreur probable varie entre 0,31 et 2,63 comme limites et est en moyenne 0,98.

Le tableau III renferme les résultats de recherches analogues, faites avec les systèmes  $\{[KOH] = 0,1177; [KSH] = 0,1177; [CH_3COOC_2H_5] = 0,0874\}$  et  $\{[KOH] = 0,1177; [KSH] = 3 \times 0,1177; [CH_3COOC_2H_5] = 0,0874\}$ . Un calcul de  $(\Delta n)_t$  c. à. d. de  $(n_{0,5} - n_0)$ , n'a pour des raisons indiquées plus haut pas été fait.

Tableau III.

$t$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	$\infty$
$-(n_t - n_{0,5}) \cdot 10^5$ pour $0,1177(KOH + KSH) +$ $+ 0,0874(CH_3COOC_2H_5)$												
$-(n_t - n_{0,5}) \cdot 10^5$ pour $0,1177(KOH + 3KSH) +$ $+ 0,0874(CH_3COOC_2H_5)$	4,08	6,52	9,27	11,40	12,26	13,29	14,47	15,33	15,81	—	16,36	19,66

Pourtant en définissant  $\varphi = \frac{n_t - n_6}{n_{0,5} - n_6}$  on trouve à l'aide des tableaux I et III les valeurs suivantes pour cette fonction:

Le calcul de  $a_1$  (pour le système KOH+KSH) et de  $a_2$  (pour le système KOH+3KSH) doit, selon la formule (7), être basé sur les valeurs

<sup>1)</sup> ARRHENIUS: Zeitschr. f. phys. Chemie 1, 110 (1887).

<sup>2)</sup> SHIELDS: Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 167 (1893).

Tableau IV.

$t$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
$\{\varphi_{\text{KOH}}\}_0 = \varphi((1))$	1,000	0,772	0,568	0,412	0,325	0,253	0,175	0,107	0,063	0,024	0,019	0,000
$\{\varphi_{\text{KOH}} + 1 \text{ KSH}\}_1 = \varphi((\alpha_1))$	1,000	0,754	0,604	0,435	0,301	0,232	0,188	0,116	0,063	0,034	—	0,000
$\{\varphi_{\text{KOH}} + 3 \text{ KSH}\}_2 = \varphi((\alpha_2))$	1,000	0,795	0,636	0,481	0,341	0,294	0,187	0,098	0,070	0,042	0,014	0,000
$[\varphi((1)) - \varphi((\alpha_1))]_1$		+ 0,18	- 0,36	+ 0,07	+ 0,21	+ 0,01	- 0,13	- 0,09	+ 0,00	- 0,10	—	
$[\varphi((1)) - \varphi((\alpha_2))]_2$		- 0,23	- 0,68	- 0,39	- 0,16	- 0,41	- 0,12	+ 0,09	- 0,07	- 0,18	+ 0,05	

pour  $[ ]_1$  et  $[ ]_2$ , réunies dans le tableau IV. Ces valeurs varient cependant si fortement, évidemment par suite d'erreurs accidentnelles, qu'un calcul exact ne peut être mis en question. Un examen plus précis de l'importance de la variation de la température et de »l'action de sel neutre», provoquée par KSH n'est non plus motivé pour la même cause. Comme toutefois  $[ ]_2$  selon tableau IV assez généralement atteint des valeurs négatives et que  $\frac{\partial \psi}{\partial a} < 0$ , il ressort de l'analyse optique comme

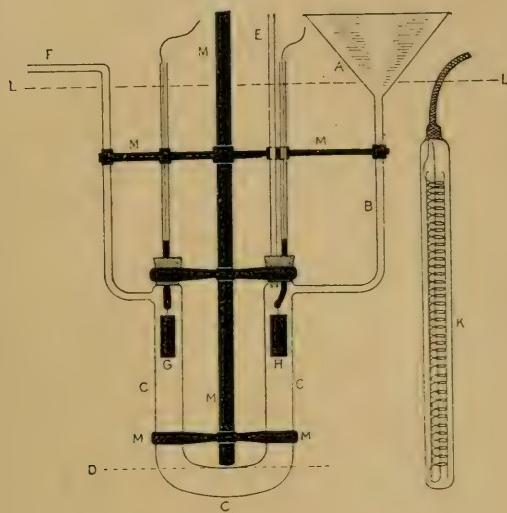


Figure I.

résultat général seulement que la vitesse de la saponification de l'acétate d'éthyle avec KOH baisse légèrement, quand on ajoute des quantités croissantes de KSH.

§ 5. Le résultat essentiellement négatif de l'analyse optique décrite ci-dessus a décidé l'auteur de complètement abandonner le chemin enfilé. L'analyse ultérieure de la vitesse de la saponification fut basée sur la conductibilité électrolytique du système réactif. A ce but un récipient fut spécialement construit pour mesurer la résistance. Il permit un remplissage très prompt sans qu'il fallait le retirer du thermostat ou même le toucher. Le récipient est reproduit dans la figure I.

On verse le mélange réactif dans l'entonnoir A; il coule par le tube B dans le récipient C, qui est vite rempli jusqu'à la ligne D. L'air enfermé dans la branche droite du tube en est chassé par la dissolution et échappe par le tube E. Le surplus de dissolution découle par le tube F. Les électrodes de platine portent les lettres G et H. M est un support et K un rhéostat électrique qui chauffe le bain. L désigne la surface d'eau dans le bain.

La résistance fut déterminée à l'aide d'un rhéostat et d'un pont de Wheatstone soigneusement calibré en employant un courant alternatif et un téléphone comme instrument indicateur. De vains essais répétés montrèrent l'impossibilité pratique d'une détermination de résistance à un temps fixé d'avance. Le but fut pourtant atteint sans difficulté de la manière suivante: Après une prompte détermination approximative de la résistance le contact fut déplacé sur le pont jusqu'à un point, correspondant à une résistance qui, en vertu du progrès de la réaction dans l'entretemps devait être atteinte après 5 à 20 secondes. Après cela le téléphone fut contrôlé sans interruption; il était alors facile de fixer le minimum de l'intensité du son en employant une intensité de courant appropriée. Les meilleures résultats furent obtenus en travaillant avec un son si faible qu'il fit silence pendant 1 à 3 secondes. On prit note du commencement et de la fin de cet intervalle et la moyenne fut acceptée comme valeur cherchée.

Manque de chronographe il fallait que les essais se fassent par deux personnes; l'une, écoutant au téléphone, exécuta les déterminations mêmes et l'autre, lisant le secondemètre, faisait les notes nécessaires.

Pour gagner des valeurs certaines, 5 à 10 essais parallèles furent faits chaque fois. Naturellement les mélanges de la dissolution d'acétate d'éthyle et de l'électrolyte n'étaient pas toujours exactement pareils. Par suite de cela les intervalles de la conductibilité différaient légèrement les uns des autres. C'est pour cela que pour chaque série d'essais une valeur fut interpolée, représentant la position du contact au pont à un temps fixé, c. à d. après 200 secondes; puis pour chaque série fut introduite une correction constante, de sorte que toutes les résistances des séries corrigées atteignirent exactement la même valeur après 200 secondes.

En conséquence des variations ci-dessus indiquées j'ai, en réalité dans les différentes séries d'essais déterminé les valeurs pour la conductibilité, qui ne correspondaient pas toujours précisément aux mêmes quantités entrées en réaction. Aussi en réunissant toutes les séries

corrigées on n'obtient jamais qu'un assemblage de dates autour de certains temps. En acceptant que la position du contact durant un court intervalle de temps, renfermant une pareille »assemblée» de dates, se changeait linéairement comme fonction du temps, les dates définitives furent calculées simplement de la manière suivante: dans chaque groupe on forma d'une part la moyenne des temps, et d'autre part la moyenne des valeurs corrigées des positions du contact au pont.

Enfin je veux signaler que je n'ai pas pris soin d'employer des substances absolument pures, comme seule la concentration OH' et le *changement* de la conductibilité qui en dépendait étaient d'importance. La dissolution de KOH par exemple contenait des quantités remarquables de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Naturellement il fallait que la concentration KOH qui nous intéressait fut déterminée avec les plus grands soins et de même, quoique moins rigoureusement, la concentration de KSH.

Tableau V.

$$[\text{KOH}] = 0,1177 \\ [\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,0874$$

$t$ (sec.)	$l$	$\varphi$
20,0	0,23710	
29,3	0,22823	
43,2	0,21936	0,858
58,9	0,21109	0,716
74,1	0,20395	0,594
97,1	0,19646	0,466
124,8	0,18931	0,343
163,7	0,18256	0,227
218,6	0,17653	0,125
274,1	0,17267	0,058
336,7	0,17003	0,013
400,0	0,16809	
461,0	0,16666	
638,8	0,16495	

Tableau VI.

$$[\text{K}_2\text{S}] = 0,1177 \\ [\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,0874$$

$t$ (sec.)	$l$	$\varphi$
16,0	0,33400	
30,7	0,32208	0,992
61,4	0,30383	0,689
90,2	0,29272	0,504
121,5	0,28428	0,364
151,9	0,27868	0,271
182,0	0,27424	0,197
210,3	0,27113	0,145
240,0	0,26872	0,105
272,6	0,26632	0,065
306,6	0,26483	0,041
361,7	0,26225	
392,0	0,26112	
441,0	0,25987	
501,7	0,25904	

Dans le tableau V sont réunies les valeurs ainsi obtenues pour la conductibilité relative  $l$  à  $+25^\circ\text{C}$ , où  $l$  est défini par la formule  $l=10^2 \cdot \omega^{-1}$ ,

$\omega$  désignant la résistance mesurée. Les valeurs indiquées se rapportent à la même dissolution de KOH et de  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , qui auparavant avait été analysée optiquement. Les concentrations sont donc  $[\text{KOH}] = 0,1177$  et  $[\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,0874$ . La fonction  $\varphi((a, t))$  est définie par l'équation  $\varphi((a, t)) = \frac{l_t - l_6}{l_{0,5} - l_6}$ . Les temps sont pour raisons de commodité exprimés en secondes. La figure II contient les courbes  $\varphi_{11}$  et  $\varphi_{22}$ , où  $\varphi_{11}$  est la fonction  $\varphi$  déterminée par analyse optique, et  $\varphi_{22}$  celle déterminée par analyse électrique. Si  $\frac{l_t - l_6}{l_{0,5} - l_6} = \frac{x_t - x_6}{x_{0,5} - x_6}$  et

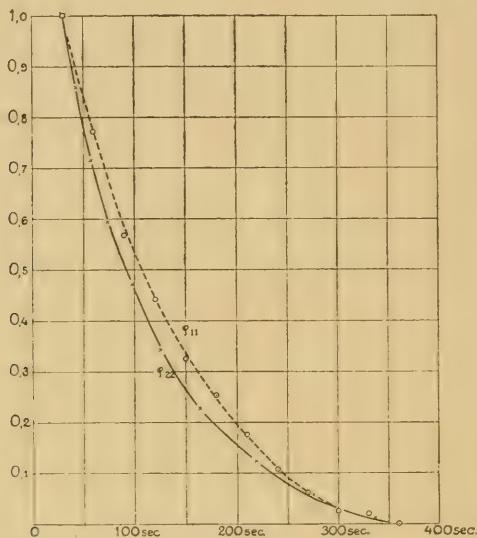


Figure II.

$\frac{n_t - n_6}{n_{0,5} - n_6} = \frac{x_t - x_6}{x_{0,5} - x_6}$ , et si l'on pouvait négliger les variations de température,  $\varphi_{11}$  et  $\varphi_{22}$  coïncideraient. Cela n'est toutefois pas le cas, comme le démontre la figure; d'où ressort que  $\varphi \neq \psi$  et que le degré d'hydrolyse ne peut être calculé directement à l'aide de la formule (6), mais qu'il faut que le calcul, comme j'ai fait remarquer auparavant, soit fondé sur une équation de la forme (7).

Le tableau VI contient les valeurs  $l$  et  $\varphi$  pour une dissolution de 0,1177 mol K<sub>2</sub>S et de 0,0874 mol CH<sub>3</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> par litre. La différence entre les valeurs qu'accepte la fonction  $\varphi$  pour KOH (tableau V) et pour K<sub>2</sub>S (tableau VI) à des temps correspondants est assez sensible

et paraît indiquer une assez forte baisse de la concentration de OH'. Cependant l'effet thermique de la réaction est considérable et la variation de température dans le récipient est si grande que les écarts de température entraînent des changements essentiels de la conductibilité  $l$  et par conséquence aussi de la fonction calculée  $\varphi$ . De plus, comme les intervalles examinés sont dans les deux cas presque pareils, tandis que la conductibilité est considérablement plus grande dans la dissolution de K<sub>2</sub>S que dans celle de KOH, il en résulte que le déplacement de la fonction  $\varphi$  calculée, provenant de l'écart de température, atteint une valeur bien plus élevée pour K<sub>2</sub>S que pour KOH. Il faut pour que la différence  $\varphi_{K_2S} - \varphi_{KOH}$  atteigne sa valeur théoriquement exacte, que l'erreur affectant  $\varphi$  soit faite pareille dans chacun des cas. On y arrive en augmentant la conductibilité de la dissolution de KOH par l'addition d'un sel neutre. Pour cette cause j'ai examiné la conductibilité d'un mélange de 0,1177 mol (KOH+KCl)+0,0874 mol CH<sub>3</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> par litre. Les résultats se trouvent réunis dans le tableau VII.

Tableau VII.

$$[\text{KOH}] = 0,1177; [\text{KCl}] = 0,1177 \\ [\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,0874$$

$t$ (sec.)	$l$	$\varphi$
17,7	0,34941	
30,2	0,34085	0,998
42,9	0,33346	0,863
54,4	0,32720	0,749
71,0	0,32062	0,629
86,4	0,31510	0,529
106,6	0,30923	0,422
128,6	0,30457	0,337
160,7	0,29984	0,251
210,2	0,29400	0,144
266,1	0,29010	0,073
345,1	0,28652	0,008
662,1	0,28159	

Comme enfin, selon une recherche antérieure de l'auteur<sup>1)</sup>, KSH par sa présence rabaisse la vitesse de réaction de la saponification et que cette influence selon la même recherche peut être évaluée à environ  $\frac{3}{4}$  de l'action de sel neutre correspondante de KCl, on doit pouvoir obtenir la juste valeur du degré d'hydrolyse  $\alpha$  immédiatement selon la formule (7), où  $\varphi((\alpha))$  se rapporte à la dissolution de (KOH+KCl) et où  $\varphi((\alpha))$  se rapporte à la dissolution de K<sub>2</sub>S.

Il ressort de la figure III, que la différence  $\varphi((\alpha)) - \varphi((1))$  déterminée de la sorte disparaît pratiquement. Comme jusqu'ici des trois temps

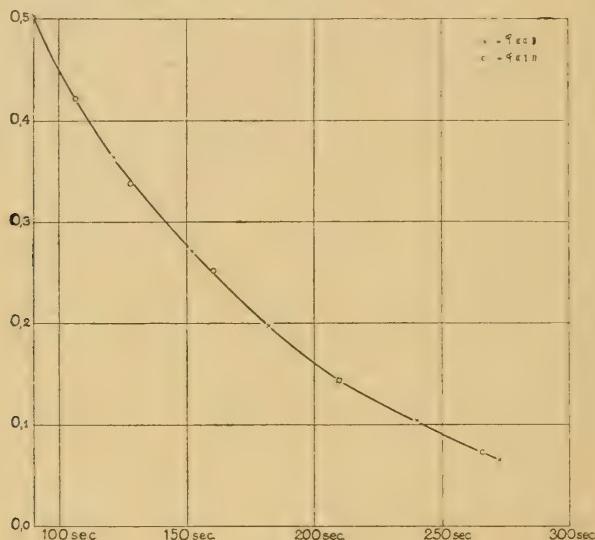


Figure III.

$t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$  seulement  $t_1$  et  $t_3$  ont été fixés,  $\varphi$  et le  $\psi$  correspondant sont en attendant des fonctions de  $\alpha$  et de  $t_2=t$ . Fixons-nous cependant  $t_2$ , alors la fonction  $\psi(\alpha, t_2)$  se convertit en la fonction  $\psi(\alpha)$ . Détermine-t-on  $t_2 = \frac{1}{2}(0,5 + 6,0) = 3,25$  et accepte-t-on selon ARRHENIUS  $K_0 = 6,54$ , l'on peut calculer  $\psi(\alpha)$  d'après la formule (6). On peut en outre faire une simplification formelle en introduisant les fonctions  $F(\alpha) = \psi(\alpha) - \psi(1)$  et  $f((\alpha)) = \varphi((\alpha)) - \varphi((1))$  d'où  $f((\alpha)) = F(\alpha)$ . Le tableau VIII renferme les valeurs  $F(\alpha)$  calculées théoriquement. En comparant la fonction  $f((\alpha)) = \varphi((\alpha)) - \varphi((1))$  (fig. III) déterminée expérimentalement avec le tableau VIII,

<sup>1)</sup> WASASTJERNA: Comm. Phys.-Math. Soc. Scient. Fenn. I, 39, (1923).

Tableau VIII.

$(1 - \alpha)$	$F(\alpha)$
0,000	0,0000
0,100	0,0115
0,200	0,0246
0,300	0,0395
0,400	0,0569
0,500	0,0775

on trouve immédiatement que le degré d'hydrolyse  $\alpha$  est très voisin de 1. En dressant les points  $\varphi$  avec grande précision et à grande échelle, on trouve, en prenant en même temps égard à la grandeur possible des erreurs expérimentales, que  $|f((\alpha))| \leq 0,002$  d'où l'on obtient par comparaison avec le tableau VIII  $\alpha \geq 98\%$ ; cela s'accorde complètement avec les résultats de KNOX. Une détermination exacte de la constante d'hydrolyse n'a cependant pas été atteinte par cette recherche.

§ 6. Pour arriver à un résultat quantitatif il faut donc abaisser le degré d'hydrolyse considérablement en employant des dissolutions très concentrées. Cependant par suite de la concentration haussée, la vitesse de réaction augmente, ce qui entraîne pour les valeurs examinées de la conductibilité une incertitude qui va vite en croissant. Il faut donc en même temps réduire la constante de vitesse en abaissant la température.

En accord avec ces principes j'ai examiné la conductibilité à  $0^\circ\text{C}$  pour un mélange de 0,815 mol KOH et comme auparavant de 0,0874 mol  $\text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  par litre. La température basse soulevait certaines difficultés pour la préparation des mélanges désirés. Une pipette fut construite entourée d'un manteau contenant de l'eau glacée. À l'aide de cette pipette l'on pouvait mesurer la quantité de dissolution de l'acétate d'éthyle nécessaire sans qu'elle fut soumise à un changement de température. Pour le reste le cours de l'essai n'a pas été changé. Il faut pourtant faire savoir que par une malchance le premier récipient fut cassé et dût être remplacé. Le nouvel exemplaire avait le même aspect que le premier; cependant l'équilibre calorifique entre le bain et le récipient ne s'établit pas avec la même vitesse qu'auparavant. Cela est d'importance en cela que la variation de température dans l'ancien récipient ne peut être calculée à l'aide de la constante de con-

ductibilité calorifique pour le nouveau récipient indiquée ci-dessus. La constante correspondante n'a jamais été déterminée exactement pour l'ancien récipient. De plus les valeurs  $l$  relatives obtenues avec le nouveau récipient ne sont naturellement pas directement comparables avec les valeurs indiquées auparavant pour la même quantité. Le tableau IX contient les valeurs  $l$  obtenues pour une dissolution contenant 0,815 mol KOH et 0,0874 mol  $\text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  par litre.

Tableau IX.

$$[\text{KOH}] = 0,815 \\ [\text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,0874$$

$t$ (sec.)	$l$	$\varphi$
30,0	0,95076	
32,4	0,94814	0,952
41,8	0,94212	0,841
52,9	0,93555	0,719
71,4	0,92738	0,569
89,7	0,92075	0,446
100,8	0,91744	0,385
118,4	0,91377	0,318
135,3	0,91007	0,249
160,8	0,90643	0,182
191,7	0,90270	0,113
254,4	0,89897	0,044
308,0	0,89627	
396,4	0,89426	
685,6	0,89036	

Tableau X.

$$[\text{KOH}] = 0,673 \\ [\text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,0874$$

$t$ (sec.)	$l$	$\varphi$
22,9	0,79214	
27,8	0,78897	
33,0	0,78592	0,965
39,8	0,78247	0,895
46,6	0,77962	0,838
55,9	0,77576	0,760
62,6	0,77189	0,682
72,2	0,76866	0,617
79,8	0,76593	0,563
89,8	0,76284	0,500
101,1	0,75967	0,437
113,4	0,75684	0,380
129,4	0,75364	0,315
147,9	0,75060	0,254
168,8	0,74757	0,191
195,3	0,74455	0,133
232,3	0,74154	0,072
290,1	0,73840	0,010
348,1	0,73577	

Tableau XI.

$(1 - \alpha)$	$F(\alpha)$
0,100	0,031
0,200	0,063
0,300	0,096
0,400	0,131

tandis que le tableau X se rapporte à la dissolution 0,673 mol KOH + 0,0874 mol  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  par litre. A la température 0° C  $\varphi$  est conséquemment défini comme  $\varphi = \frac{l_t - l_5}{l_{0,5} - l_5}$  et en accord avec cela  $\psi(a, t) = \frac{x_t - x_5}{x_{0,5} - x_5}$

La différence entre  $\varphi$  pour la dissolution (0,815 mol KOH + 0,0874 mol  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) et pour la dissolution (0,673 mol KOH + 0,0874 mol  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) déterminées au même temps  $t$ , doit assez près coïncider avec la valeur théorique de la fonction  $F(a, t)$ , cette fonction étant calculée à l'aide de l'équation (6) et avec les valeurs des constantes suivantes:  $a=0,815$ ,  $b=0,0874$  et  $a=\frac{0,675}{0,815}=0,826$ . Donne-t-on en

accord avec les travaux de SPOHR, TRAUTZ et VOLKMANN la valeur 1,0 à la constante  $K_0$ , la fonction  $F(a)$  accepte pour le temps 110 secondes les valeurs théoriquement calculées, rendues dans le tableau XI, ou bien pour  $a=0,826$  la valeur 0,055. D'après les tableaux IX et X on interpole pour 110 secondes les valeurs 0,343, resp. 0,397 de la fonction  $\varphi$ . La différence entre ces valeurs est 0,054 et correspond très bien avec la valeur théorique 0,055.

Tableau XII.

$$\begin{aligned} [\text{K}_2\text{S}] &= 0,833 \\ [\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] &= 0,0874 \end{aligned}$$

$t$ (sec.)	$l$	$\varphi$
30,0	1,1979	
39,1	1,1930	0,909
49,2	1,1882	0,820
60,2	1,1834	0,731
70,9	1,1786	0,642
84,9	1,1738	0,553
101,3	1,1691	0,466
119,1	1,1645	0,373
140,9	1,1598	0,293
167,8	1,1551	0,206
206,5	1,1503	0,117
273,1	1,1456	0,080
311,4	1,1432	
587,0	1,1341	

Tableau XIII.

$$\begin{aligned} [\text{KOH}] &= 0,833 \\ [\text{KCl}] &= 0,833 \\ [\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] &= 0,0874 \end{aligned}$$

$t$ (sec.)	$l$	$\varphi$
27,4	1,32875	
36,6	1,32361	0,929
47,2	1,31796	0,822
59,1	1,31264	0,720
73,9	1,30730	0,619
91,1	1,30244	0,526
110,2	1,29688	0,420
135,3	1,29154	0,319
166,8	1,28649	0,223
208,7	1,28130	0,124
277,4	1,27613	0,025
324,0	1,27343	

Le tableau XII résume les résultats des recherches touchant le système ( $0,833$  mol  $\text{K}_2\text{S} + 0,0874$  mol  $\text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  par litre). Pour enfin pouvoir se faire une image précise de la grandeur de l'action de sel neutre, l'auteur a examiné la vitesse de réaction dans une dissolution contenant  $0,833$  mol  $\text{KOH} + 0,833$  mol  $\text{KCl} + 0,0874$  mol  $\text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  par litre (tabl. XIII).

Pour chaque calcul il faut toutefois connaître la fonction  $\varphi$  pour les différentes dissolutions à des temps exactement correspondants. Pour cette raison les valeurs réunies dans le tableau XIV ont été interpolées graphiquement. Pour des temps plus rapprochés des points finaux de l'intervalle examiné surgit une incertitude croissante; c'est pour cela que l'interpolation n'a pas été conduite plus loin, que le tableau n'indique. Pour simplifier les calculs finaux j'ai en outre extrapolié la valeur de la fonction  $\varphi$  pour une dissolution  $0,833$  N de KOH, à l'aide des valeurs de la dite fonction indiquées dans le tableau XIV pour une dissolution  $0,815$  N de KOH et une dissolution  $0,673$  N de KOH. Le résultat de ce calcul se trouve aussi dans le tableau XIV.

Tableau XIV.

$t$ (sec.)	$\varphi_1$ [KOH] = 0,673	$\varphi_4$ [KOH] = 0,815	$\varphi_0$ [KOH] = 0,833	$\varphi_2$ [K <sub>2</sub> S] = 0,833	$\varphi_3$ [KOH] = 0,833 [KCl] = 0,833
110	0,397	0,343	0,336	0,413	0,420
120	0,352	0,303	0,297	0,370	0,378
130	0,313	0,270	0,265	0,330	0,338
140	0,279	0,239	0,234	0,296	0,304
150	0,248	0,211	0,206	0,264	0,274
160	0,217	0,185	0,181	0,234	0,245
170	0,188	0,160	0,156	0,205	0,215
180	0,161	0,138	0,135	0,179	0,190
190	0,135	0,115	0,112	0,154	0,166

Cependant par suite de la grande conductibilité des dissolutions examinées, les déplacements de la fonction  $\varphi$ , provenant des variations de température dans le système réactif, jouent maintenant pour des raisons déjà indiquées, un rôle prépondérant. Pour cette cause j'ai examiné la courbe des températures, que parcourut la dissolution pendant l'essai. Cette recherche qui est d'un intérêt assez général par

suite de la méthode employée, est publiée pour soi dans «Finska Kemist-samfundets meddelanden» N:o 3—4 (1922). La recherche est de nature principalement mathématique et le calcul se base entre autre sur la détermination d'une constante, définie par l'équation  $\frac{d\theta}{dt} = -z \cdot \theta$ , où  $\theta$  est la différence de température entre le récipient et le bain et où  $t$  est le temps en minutes. Pour le récipient employé dans ce cas  $z$  avait la valeur +0,39. Il faut faire ressortir spécialement que la complication provenant de l'existence d'un gradient de température dans la solution même, dans la direction de l'axe du tube vers les parois,

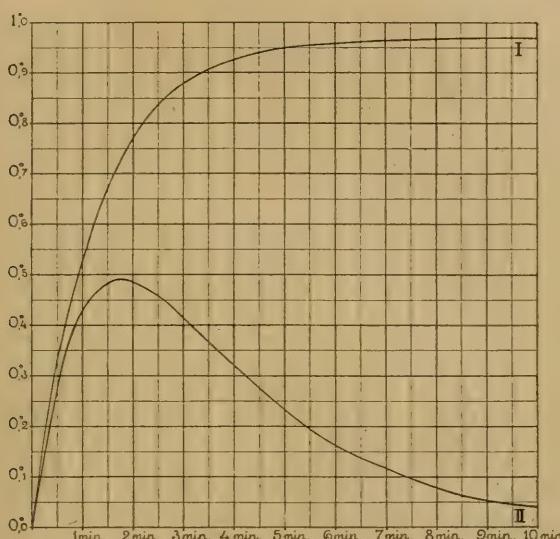


Figure IV.

est éliminée automatiquement par la méthode de calcul de  $z$ . Le résultat de la recherche en question est représenté par la figure IV, où I désigne la courbe de température dans un système adiabatique, tandis que II est la courbe de température pour le récipient en question se trouvant dans le bain. Il ressort de la recherche que la température augmente rapidement durant les 30 premières secondes jusqu'à +0,28° et atteint un maximum d'environ 0,49° après 1 minute et 45 secondes, traversant après 2 minutes la valeur de 0,48° et après 3 minutes la valeur de 0,42°. Après 5 minutes la courbe de température est tombée jusqu'à 0,24° pour arriver à la valeur 0,04° après 10 minutes.

Le calcul de la correction pour  $\varphi((a))$  est extrêmement simplifié par l'acceptation approximative que la température après 0,5 minutes est pareille à celle après 5 minutes = 0,25°. Pour la coefficient de température de la conductibilité j'accepte généralement 0,025. En désignant la température au moment  $t$  avec  $\theta$  et l'erreur de la fonction  $\varphi$ , provenant de l'écart de la température, avec  $\Delta\varphi$ , le calcul de correction accepte la forme suivante:

$$\Delta\varphi = \frac{l_t - l}{l_{0,5} - l_5} - \frac{(1 - 0,025\theta)l_t - (1 - 0,025 \cdot 0,25)l_5}{(1 - 0,025 \cdot 0,25)l_{0,5} - (1 - 0,025 \cdot 0,25)l_5}, \quad (8)$$

ou bien après une simple transformation:

$$\Delta\varphi = +0,025(\theta - 0,25) \frac{l_t}{l_{0,5} - l_5}. \quad (9)$$

En désignant  $\frac{l_t}{l_{0,5} - l_5}$  avec  $z$ , on obtient pour la fonction

$$f((a, t))_n = \varphi((a, t))_n - \varphi((1, t))_o \quad (10)$$

la *correction*

$$\Delta f_n = -0,025 \cdot (\theta_t - 0,25)(z_n - z_o). \quad (11)$$

La signification des indices pour  $z$  ressort immédiatement de la comparaison avec la formule (10)

La dépression de la vitesse de réaction dans une dissolution de KOH occasionnée par KSH soit  $p_2\%$ . Que KCl entraîne une dépression de la vitesse de réaction de  $p_3\%$ . Il suit alors de (11), parce que  $f_3 = \varphi_3 - \varphi_0$  et  $f_2 = \varphi_2 - \varphi_0$ , que

$$\begin{aligned} & [(\varphi_3 - \varphi_0)_t - 0,025(\theta_t - 0,25)(z_3 - z_0)] = \\ & = \frac{p_3}{100 \left(1 - \frac{0,673}{0,833}\right)} [(\varphi_1 - \varphi_0)_t - 0,025(\theta_t - 0,25)(z_1 - z_0)] \end{aligned} \quad (12)$$

et

$$\begin{aligned} & [(\varphi_2 - \varphi_0)_t - 0,025(\theta_t - 0,25)(z_2 - z_0)] = \\ & = \frac{p_2}{100 \left(1 - \frac{0,673}{0,833}\right)} [(\varphi_1 - \varphi_0)_t - 0,025(\theta_t - 0,25)(z_1 - z_0)]. \end{aligned} \quad (13)$$

Pour simplifier les formules suivantes mettons  $100 \left(1 - \frac{0,673}{0,833}\right) = p_1$ . Des équations (12) et (13) on tire par une simple transformation

(14)

$$0,025 (\theta_t - 0,25) \cdot \left[ (z_3 - z_0) - \frac{p_3}{p_1} (z_1 - z_0) \right] = (\varphi_3 - \varphi_0)_t - \frac{p_3}{p_1} (\varphi_1 - \varphi_0)_t,$$

(15)

$$0,025 (\theta_t - 0,25) \cdot \left[ (z_2 - z_0) - \frac{p_2}{p_1} (z_2 - z_0) \right] = (\varphi_2 - \varphi_0)_t - \frac{p_2}{p_1} (\varphi_1 - \varphi_0)_t.$$

Par division enfin

$$\frac{(z_3 - z_0) - \frac{p_3}{p_1} (z_1 - z_0)}{(z_2 - z_0) - \frac{p_2}{p_1} (z_1 - z_0)} = \frac{(\varphi_3 - \varphi_0)_t - \frac{p_3}{p_1} (\varphi_1 - \varphi_0)_t}{(\varphi_2 - \varphi_0)_t - \frac{p_2}{p_1} (\varphi_1 - \varphi_0)_t}. \quad (16)$$

Cette équation compte identiquement pour toutes les valeurs  $t$ . Les parenthèses  $(z_1 - z_0)$ ,  $(z_2 - z_0)$  et  $(z_3 - z_0)$  sont pratiquement indépendantes de  $t$ .

$$\begin{aligned} (z_1 - z_0) &= -1,9 \\ (z_2 - z_0) &= +4,5 \\ (z_3 - z_0) &= +7,5 \end{aligned}$$

Tableau XV.

$t$ (sec.)	$p_2$
110	$p_2 = 6,19 + 0,683 p_3$
120	$= 6,19 + 0,682 p_3$
130	$= 6,10 + 0,681 p_3$
140	$= 6,10 + 0,681 p_3$
150	$= 5,56 + 0,674 p_3$
160	$= 5,35 + 0,671 p_3$
170	$= 5,54 + 0,674 p_3$
180	$= 5,27 + 0,670 p_3$
190	$= 5,01 + 0,667 p_3$
Moyenne	$p_2 = 5,70 + 0,676 p_3$

La formule (16) rend possible de calculer  $p_2$  à l'aide du tableau XIV comme fonction de  $p_3$ . Les résultats d'un pareil calcul se retrouvent dans le tableau XV

On reçoit en moyenne

$$p_2 = 5,70 + 0,676 \ p_3. \quad (17)$$

Comme d'après des recherches de l'auteur citées auparavant KSH rabaisse par sa présence la vitesse de la saponification et que selon la même recherche cette dépression constitue à peu près 75 % de l'action de sel neutre correspondant, provoqué par KCl, l'on peut donc calculer le degré d'hydrolyse  $a$  selon la formule

$$100 \cdot (1 - a) = p_2 - 0,75 \ p_3, \quad (18)$$

ou bien, en mettant pour  $p_2$  la valeur (17)

$$100 \cdot (1 - a) = 5,70 - 0,07 \ p_3 \quad (19)$$

Enfin l'action de sel neutre  $p_3$  pour KCl peut être calculée à l'aide de l'équation (12). De cette façon l'on obtient les valeurs réunies dans le tableau XVI.

Tableau XVI.

$t$ (sec.)	$p_3$
110	10,4
120	11,1
130	9,8
140	10,1
150	10,7
160	11,1
170	10,8
180	13,0
190	(16,6)
Moyenne	10,9

Il faut remarquer que la température  $\theta$  calculée théoriquement entre dans la formule (12), tandis qu'elle ne se trouve pas dans la formule (16). Les valeurs  $p_2$  du tableau XV calculées selon (16) sont pour cette cause

bien plus certaines que les valeurs de  $p_3$  du tableau XVI, comme cette grandeur dépend de  $\theta$  et est très sensible même pour de très petits écarts de cette quantité. Comme par contre le degré d'hydrolyse calculé d'après (19), est très peu sensible pour des écarts de  $p_3$ , cette dernière grandeur peut quand même être regardée comme suffisamment précise. En excluant la dernière valeur dans le tableau XVI, qui apparemment est fausse,  $p_3$  a en moyenne la valeur 10,9 %. Cette valeur est en harmonie avec les résultats de SPOHR obtenus à  $+1^\circ\text{C}$  et donne, portée dans la formule (19), pour *le degré d'hydrolyse d'une dissolution 0,833 N de  $\text{K}_2\text{S}$  à  $0^\circ\text{C}$  la valeur*

$$\alpha = 0,95. \quad (20)$$

À l'aide de  $\alpha$  on calcule la constante d'hydrolyse  $K_H$  à  $0^\circ\text{C}$  comme suit:

$$K_H = \frac{[\text{KSH}] [\text{KOH}]}{[\text{K}_2\text{S}]} = \frac{0,833 \cdot (0,95)^2}{0,05} = 15. \quad (21)$$

§ 7. En comparant ce chiffre avec la valeur trouvée par KNOX à  $+25^\circ\text{C}$ , c. à d. 5—10, on constate que le degré d'hydrolyse pour une dissolution de  $\text{K}_2\text{S}$  baisse avec des températures croissantes.

On trouve facilement la relation suivante

$$K_H = K_W : K_S, \quad (22)$$

où  $K_W$  est le produit de la concentration des ions de l'eau et  $K_S$  dans ce cas la seconde constante de dissociation pour  $\text{H}_2\text{S}$

$$\frac{[\text{S}''] [\text{H}']}{[\text{SH}']} = K_S. \quad (23)$$

En mettant dans la formule (22) selon NOYES et ses collaborateurs pour  $(K_W)_{0^\circ}$  la valeur  $0,089 \cdot 10^{-14}$  et pour  $(K_H)_{0^\circ}$  selon le § précédent de ce mémoire la valeur 15, on tire pour la seconde constante de dissociation pour  $\text{H}_2\text{S}$  à  $0^\circ\text{C}$  la valeur

$$K_S = 6 \cdot 10^{-17}, \quad (24)$$

qui probablement est la plus petite constante de dissociation, déterminée jusqu'à présent pour un acide.

En introduisant pour la chaleur de dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SH}'$  les signes  $U_{\text{H}_2\text{O}}$  resp.  $U_{\text{SH}'}$ , on a finalement d'après l'isochore de réaction de VAN'T HOFF l'équation

$$(U_{\text{H}_2\text{O}} - U_{\text{SH}'}) = \frac{R \cdot \ln [(K_H)_{0^\circ} : (K_H)_{25^\circ}]}{\left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298}\right)} = \frac{R \cdot \ln 2}{\left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298}\right)} = 4,000 \text{ cal. (25)}$$

Ce chiffre est pourtant assez incertain. En posant  $U_{\text{H}_2\text{O}} = 14,000$  cal. il suit pour la dissociation  $\text{SH}' \rightarrow \text{S}'' + \text{H}'$  l'effet calorifique —18,000 cal.

Cette recherche a été faite dans le *laboratoire de physique appliquée de l'Université d'Helsingfors*.

C'est avec plaisir que j'exprime à cette occasion mes sincères remerciements au directeur du laboratoire M. le Professeur TH. HOMÉN pour sa grande bienveillance.

Je désire de même dire un merci cordial aux Etudiants M. M. TOR SMEDSLUND et HÅKAN KRANCK qui m'ont prêté leur intérêt et leur assistance assidue durant la recherche présente.

### Résumé.

- 1) Deux nouvelles méthodes, basées sur des mesures optiques resp. électriques, ont été élaborées. Elles rendent possible de suivre quantitativement, même si la vitesse de réaction est très grande, la saponification de l'acétate d'éthyle dans des dissolutions alcalines.
- 2) Ces méthodes ont été appliquées pour la recherche du degré d'hydrolyse dans des dissolutions de monosulfure de potassium. La constante d'hydrolyse  $K_H$  a une valeur de  $K_H = 15$  à une température de  $0^\circ\text{C}$ . D'après cela j'ai calculé la seconde constante de dissociation pour  $\text{H}_2\text{S}$  à la même température et j'ai trouvé  $6 \cdot 10^{-17}$ .
- 3) Du coefficient de température pour  $K_H$  il suit pour la chaleur de dissociation de  $\text{SH}'$



Ce dernier chiffre est pourtant assez incertain.



# Über die Kaseinspaltung durch Casei-Bakterien und Laktokokken

von

ARTTURI I. VIRTANEN.

(Mitteilung N:o 18 aus dem Laboratorium der Butterexportgesellschaft  
Valio m. b. H.)

(Am 19. März 1923 durch O. Aschan und L. W. Öholm mitgeteilt.)

Die ganz allgemein anerkannte Auffassung von der Käseriefung ist, dass dabei die Milchsäurebakterien die Hauptrolle spielen. Auf Grund der Untersuchungen von v. FREUDENREICH<sup>1)</sup> u. a. wurden die langstabförmigen Milchsäurebakterien (Casei-Bakterien) als die wichtigsten Käsebakterien angenommen. Im Emmentalerkäse wurde die entscheidende Bedeutung bei der Reifung dem *B. casei ε* zugeschrieben und dieses Bakterium bei der Herstellung des Emmentalerkäses als Rein-Kultur benutzt.

Die wichtige Stellung der Casei-Bakterien, besonders des *B. casei ε* bei der Käseriefung ist neuerdings durch wichtige bakteriologische Beobachtungen einiger Forscher erschüttert worden. Vor einigen Jahren hat BARTHEL<sup>2)</sup> gezeigt, dass die Casei-Bakterien mit einigen Ausnahmen nicht befähigt sind, Kasein in nennenswerter Menge bei der Temperatur, wo sich die Käseriefung im allgemeinen vollzieht (bei und unter 20°), anzugreifen, obwohl sie bei höheren Temperaturen bekanntlich eine kräftige Kaseinspaltung hervorrufen. Besonders *B. casei ε* scheint unfähig, Kasein bei niederen Temperaturen (unter 20°) zu spalten. Dagegen sind nach BARTHEL<sup>3)</sup> manche Stämme von

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. d. Schweiz 1897. 85.

<sup>2)</sup> Centralanstaltens Meddelande N:o 97 (1914); Centralbl. f. Bact. Abt. II. 44, 76 (1916).

<sup>3)</sup> l. c.

*Streptococcus lactis* kräftige Kaseinspalter bei Zimmertemperatur. Im Hinblick auf die angeführten Tatsachen sollen die Laktokokken bei der Reifung solcher harten Käsesorten, wo diese Bakterien in grösseren Mengen auftreten, eine wichtige Rolle spielen. Die Unfähigkeit des *B. casei ε*, Kasein bei niederen Temperaturen zu spalten, macht die Bedeutung dieses Bakteriums auch bei der Reifung des Emmentalerkäses unerklärlich.

Anderseits haben BURRI und STAUB<sup>1)</sup> auf Grund ihrer eingehenden Untersuchungen über die Bakterienflora der im vorgeschrittenen Reifungsstadium befindlichen Emmentalerkäse Zweifel darüber ausgesprochen, ob *B. casei ε* die Hauptrolle bei der Reifung des Emmentalerkäses spielt oder ob diese Rolle dem *B. casei α* zukommt. Die Untersuchungen dieser Autoren zeigten nämlich, dass in drei Monate alten Käsen das *B. casei ε* nur spärlich vorkommt und dass es in 5—6 Monate alten Käsen vollständig fehlt. Dagegen treten *B. casei α* und *B. casei δ* hier in den Vordergrund.

Die obenerwähnten Beobachtungen über die Kaseinspaltung durch Casei-Bakterien und Laktokokken sind von grösster Bedeutung für die Käsereifung und die Anwendung von Reinkulturen bei der Käsebereitung. Als ich vor einem Jahre verschiedene Stämme von *B. casei*-Arten isolierte, um einen geeigneten Stamm für Reinkultur bei der Herstellung des Emmentalerkäses zu finden, richtete ich meine Aufmerksamkeit besonders auf die obenerwähnten Beobachtungen von BARTHEL, BURRI und STAÜB.

Das Untersuchungsmaterial der vorliegenden Arbeit umfasste 30 zum Typus *B. casei ε*, 10 zum Typus *B. casei α* und 12 zur Gruppe *Strept. lactis* gehörende Stämme. Alle Stämme von *B. casei ε* wurden aus Naturlab verschiedener Käsereien, die Stämme von *B. casei α* aus 3—5 Monate alten Emmentalerkäsen und die Laktokokken teils aus Milch, teils aus Emmentalerkäse isoliert.

Von den physiologischen Eigenschaften der isolierten Bakterienstämme wurden das Säurebildungs- und Kaseinspaltungsvermögen näher untersucht. Das Vermögen, Milchzucker zu Säure zu spalten, wurde in Milchkulturen bestimmt. Erlenmeyerkolben mit je 500 ccm steriler Magermilch wurden mit 1 ccm einer kräftigen 24 Stunden alten Kultur des in Frage stehenden Milchsäurebakteriums geimpft. Die

---

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. d. Schweiz. 1915, 625, Ref. Centralbl. f. Bact. Ab. II. 47, 606 (1917).

Kulturen, in drei Serien aufgestellt, wurden bei Zimmertemperatur ( $18-21^\circ$ ), bei  $37^\circ$  und bei  $42^\circ$  stehen gelassen und täglich gründlich umgeschüttelt. Nach einer Woche, wo in den Kulturen der Casei-Bakterien bei  $37^\circ$  und  $42^\circ$  und in denen der Laktokokken bei Zimmertemperatur die Maximalsäurebildung erreicht war, wurden 100 ccm von jeder Kultur genommen und mit  $\frac{n}{10}$  NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch der verschiedenen Kulturen an  $\frac{n}{10}$  NaOH in Kubikzentimetern pro 100 ccm Kultur geht aus folgender Tabelle hervor.

Tab. 1.

Stamm	18-21°	37°	42°
B. casei $\varepsilon$ 1	—	251 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	220 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
» 2	—	208 » »	161 » »
» 3	—	205 » »	152 » »
» 8	50 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	328 » »	273 » »
» 9	52 » »	311 » »	262 » »
» 10	—	288 » »	250 » »
» 21	—	287 » »	241 » »
» 26	—	248 » »	228 » »
B. casei $\alpha$ 1	—	161 » »	175 » »
» 2	—	158 » »	178 » »
» 5	—	186 » »	201 » »
Strept. lactis 1	84 » »	—	—
» 2	81 » »	—	—
» 8	82 » »	—	—
» 10	70 » »	—	—

Die Säurebildung aller untersuchten Stämme ist in der Tabelle nicht ausgedrückt, weil sie bei einigen Stämmen ziemlich gleich war.

Die Tabelle zeigt, dass das Säurebildungsvermögen verschiedener Stämme von gleichem Typus sehr verschieden ist. So z. B. sind in der Milchkultur von B. casei  $\varepsilon$  8 bei  $37^\circ$  an Säuren, als Milchsäure berechnet, beinahe 3 %, entsprechend ca. 60 % von der ursprünglichen Milchzuckermenge, die 5.03 % war, entstanden. In der Kultur von B. casei  $\varepsilon$  2 war die entstandene Säuremenge dagegen nur ca. 2 %, entsprechend ca. 40 % von dem Milhzucker.

Die Art der entstandenen Säuren wurde bei den Casei-Bakterien in den bei 37°, bei Strept. lactis in den bei Zimmertemperatur aufbewahrten Milchkulturen bestimmt. Für die Bestimmung der flüchtigen Säuren wurden 200 ccm von jeder Kultur mit Wasserdampf destilliert. Weil auch die Milchsäure in kleinen Mengen aus so konzentrierten Lösungen wie der vorliegenden übergeht, wurden die neutralisierten Destillate auf ein kleines Volumen abgedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert. Die überdestillierte Säuremenge besteht dann sicher nur aus flüchtigen Säuren. In verschiedenen Kulturen wurden folgende Mengen flüchtiger Säuren gefunden.

Tab. 2.

Stamm	Flüchtige Säuren in cem $\frac{n}{10}$ NaOH pro 100 cmm Kultur	Flüchtige Säuren in % der Totalsäure
B. casei $\varepsilon$ 1	8.2	3.2
» 2	6.2	3.0
» 3	7.0	3.4
» 8	14.7	4.4
» 9	13.0	4.2
» 10	10.1	3.5
» 21	10.3	3.6
» 26	8.0	3.2
B. casei $\alpha$ 1	2.5	1.6
» 2	2.6	1.6
» 5	3.4	1.9
Strept. lactis 1	1.0	1.2
» 2	1.1	1.4
» 8	0.7	0.9
» 10	0.9	1.3

Die Menge der flüchtigen Säuren, in Prozenten der Totalsäure ausgedrückt, variiert bei den verschiedenen Stämmen von B. casei  $\varepsilon$  zwischen 3.0 und 4.4 %, bei B. casei  $\alpha$ -Stämmen zwischen 1.6 und 1.9 % und bei Strept. lactis-Stämmen zwischen 0.9 und 1.4 %.

Um die nichtflüchtigen Säuren zu isolieren, wurden die Lösungen, die von den flüchtigen Säuren durch Wasserdampfdestillation befreit

waren, auf ein kleines Volumen verdampft, mit NaCl gesättigt und nach Zusatz einer kleinen Schwefelsäuremenge im Extraktionsapparat mit Äther zwei Tage extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit NaOH neutralisiert. Beim Versetzen mit BaCl<sub>2</sub> wird das schwerlösliche Bariumsuccinat gefällt, das leichtlösliche Bariumlaktat bleibt dagegen in der Lösung. Die Fällung wurde in Probierröhrchen mit Ammoniak gekocht, in die Lösung wurde etwas Ammoniumphosphat und dann Zinkstaub zugesetzt, wonach der Rohrinhalt geglüht wurde. Durch Pyrrolreaktion<sup>1)</sup> wurde die Anwesenheit von Bernsteinsäure nachgewiesen. In allen *Bacterium casei*-Kulturen war Bernsteinsäure zu finden, in den Kulturen von *Strept. lactis* dagegen nicht. Dies stimmt ganz mit den Resultaten von BARTHEL<sup>2)</sup> überein.

Aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat wurde die Milchsäure mit Äther extrahiert und in Zinksalz übergeführt. Die Art der aus verschiedenen Kulturen isolierten Milchsäure geht aus folgender Tabelle hervor.

Tab. 3.

Stamm	Gehalt des Zn-Salzes an Krystallwasser in %	Polarisation des Zn-Salzes	Art der Milchsäure
<i>B. casei</i> ε 1	18.07	inaktiv	inaktiv
* 3	18.09	»	»
» 8	17.98	»	»
» 10	18.15	»	»
» 21	17.99	»	»
» 26	18.05	»	»
<i>B. casei</i> α 1	12.85	links	rechtsdrehend
* 2	12.90	»	»
» 5	12.89	»	»
<i>Strept. lactis</i> 1	12.92	»	»
» 2	12.95	»	»

ORLA-JENSEN<sup>3)</sup> hat schon früher nachgewiesen, dass *B. casei* ε

<sup>1)</sup> ABDERHALDEN, Bioch. Arbeitsmethoden Bd. II, erste Hälfte, S. 24.

<sup>2)</sup> Centralanstaltens Medd. N:o 68, S. 20 (1912).

<sup>3)</sup> Centralbl. f. Bact. Abt. II. 13, 521, 527 (1914).

inaktive Milchsäure und *B. casei*  $\alpha$  rechtsdrehende Milchsäure bildet. Für *B. casei*  $\varepsilon$  hat BARTHÉL die Befunde von ORLA-JENSEN bestätigt.

Das Kaseinspaltungsvermögen der untersuchten Bakterien wurde in den mit Kreide versetzten Milchkulturen bestimmt. Je 500 ccm steriler Magermilch, enthaltend 30 g Kalziumkarbonat, wurden mit 1 ccm von 24 Stunden alten Kulturen jedes Stammes geimpft. Es wurden zwei Kulturen von jedem Stamm aufgestellt, von denen die eine bei Zimmertemperatur (18—21°), die andere bei 37° unter täglich wiederholtem Umschütteln aufbewahrt wurde. Nach zweimonatlichem Stehen ersetzte ich den Gewichtsverlust mit Wasser, wenn zuerst die Reinheit der Kulturen kontrolliert worden war. Die qualitative Bestimmung des Milchzuckers zeigte, dass die ganze Zuckermenge in den bei 37° aufbewahrten *B. casei*-Kulturen ganz vergoren war, in den Kulturen bei Zimmertemperatur war dagegen noch eine grosse Menge Zucker zu finden. In *Strept. lactis*-Kulturen war stets noch etwas Zucker zurückgeblieben.

In 200 ccm der bei 37° aufbewahrten *B. casei*-Kulturen wurde zuerst die Menge der flüchtigen Säuren bestimmt. In verschiedenen Kulturen wurden folgende Mengen flüchtiger Säuren gefunden:

Tab. 4.

Stamm	Flüchtige Säuren in ccm $\frac{n}{10}$ NaOH pro 100 ccm Kultur	Flüchtige Säuren in % der Totalsäure
<i>B. casei</i> $\varepsilon$ 1	20.0	3.6
	25.5	4.6
	23.8	4.3
	21.0	3.8
<i>B. casei</i> $\alpha$ 1	36.0	6.5
	30.2	5.4
	31.5	5.7

Die Totalsäure in der Tabelle ist unter der Annahme berechnet, dass die ganze Milchzuckermenge (5,00 %) zur Milchzäure vergoren ist, was ja im grossen und ganzen zutrifft. Die Resultate zeigen, dass bei *B. casei*  $\varepsilon$  die prozentische Menge der flüchtigen Säuren beinahe dieselbe, in den Kulturen von *B. casei*  $\alpha$  dagegen eine etwa dreimal grössere ist als in den sieben Tage alten Milchkulturen ohne Kreide. Dies

stimmt zu den Befunden von ORLA-JENSEN<sup>1)</sup>. Nach diesem Forscher vermag nämlich *B. casei*  $\alpha$  Milchsäure in geringer Menge weiter umzusetzen, *B. casei*  $\varepsilon$  nicht.

Die Art der flüchtigen Säuren wurde bei *B. casei*  $\varepsilon$  8 und *B. casei*  $\alpha$  1 durch fraktionierte Destillation näher untersucht. Die Säuren bestanden in beiden Fällen hauptsächlich aus Essigsäure und in sehr geringer Menge aus Ameisensäure und Propionsäure.

Bei der Untersuchung der Kaseinspaltung durch die verschiedenen Stämme wurden der lösliche Stickstoff (L. N.), der Aminostickstoff (Z. N.) und der Ammoniakstickstoff (A. N.) bestimmt. In Kontrollkolben wurden dieselben Bestimmungen ausgeführt, und dazu wurde hier noch der Totalstickstoff festgestellt. Die Analysen sind nach der BARTHEL'schen Methode<sup>2)</sup> ausgeführt. Bei der Bestimmung des Aminostickstoffs kam die VAN SLYKE'sche Methode<sup>3)</sup> zur Anwendung. Der gefundene Wert des Aminostickstoffs wurde mit 1.66 multipliziert.<sup>4)</sup>

Die Kaseinspaltung bei verschiedenen Stämmen wird durch die folgende Tabelle veranschaulicht worin die gebildeten Mengen L. N., Z. N. und A. N. angegeben sind. Die Werte sind in Prozenten des Gesamtstickstoffs der Milch ausgedrückt.

Aus der Tabelle geht hervor, dass *B. casei*  $\varepsilon$  bei Zimmertemperatur Kasein gar nicht, *B. casei*  $\alpha$  in kleiner Menge gespalten hat. Bei 37° haben die beiden Bakterienarten Kasein sehr kräftig angegriffen. Von den Stämmen des *Strept. lactis* haben die Stämme 1 und 2 eine kräftige, die Stämme 8 und 10 eine schwache Kaseinspaltung sowohl bei Zimmertemperatur als bei 37° hervorgerufen; bei 37° jedoch eine etwas schwächere als bei Zimmertemperatur. Diese Befunde stehen in vollem Einklang mit den Resultaten von BARTHEL. Betreffs der Produkte der Kaseinspaltung ist zu bemerken, dass bei *Strept. lactis* die Menge Z. N. in Proz. des L. N. viel geringer ist als bei den Casei-Bakterien, welche vom Kaseinmolekül Aminosäuren direkt ohne Zwischenstufe abspalten.

Die Tabellen 1 und 5 zeigen, dass das Säurebildungs- und Kaseinspaltungsvermögen bei den Casei-Bakterien parallel verlaufen; ein je kräftigerer Säurebildner ein Stamm ist, ein desto kräftigerer Kaseinspalter ist er auch. Bei *Strept. lactis*-Stämmen ist kein Parallelismus

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bact. Abt. II, 13, 521, 527 (1904).

<sup>2)</sup> Centralanstaltens Medd. N:r 68, S. 21 (1912).

<sup>3)</sup> BARTHEL, Centralanstaltens Medd. N:r 97, S. 6 (1914).

<sup>4)</sup> BARTHEL, Centralanstaltens Medd. N:r 171, S. 8 (1918).

Tab. 5.

Stamm	Versuchstemperatur 18—21°			Versuchstemperatur 37°		
	L. N.	Z. N.	A. N.	L. N.	Z. N.	A. N.
B. casei ε 1	—	0.00	—	22.85	23.18	1.54
» 2	—	0.00	—	17.50	18.19	1.29
» 3	0.32	0.50	—	11.52	13.26	1.15
» 8	0.00	0.00	—	40.51	39.65	3.16
» 9	0.63	0.50	—	34.71	34.25	3.08
» 10	0.00	0.00	—	39.81	37.98	3.51
» 21	—	—	—	31.16	30.51	3.16
» 26	0.51	0.38	—	25.62	24.58	2.05
B. casei α 1	5.76	6.12	—	16.64	17.95	3.10
» 2	7.43	7.15	—	24.67	25.52	4.15
» 5	9.17	8.95	—	29.07	31.05	4.50
Strept. lactis 1	21.15	7.21	1.15	14.78	7.53	—
» 2	17.48	6.18	0.85	12.82	7.15	—
» 8	3.27	3.02	—	—	—	—
» 10	5.19	2.95	—	—	—	—

zwischen Säurebildungs- und Kaseinspaltungsvermögen zu beobachten. Mancher kräftige Säurebildner von diesen vermag Kasein nicht in nennenswerter Menge anzugreifen.

Was dann die Konstanz des Kaseinspaltungsvermögens betrifft, ist zu konstatieren, dass es längere Zeit ziemlich unverändert bleibt, wenn nur die Bakterien jeden Tag in neues Nährsubstrat geimpft werden. So hat B. casei ε 8 ein Jahr nach der vorhergehenden Bestimmung Kasein in einer mit Kreide versetzten Milchkultur während zweimonatlichem Stehen bei 37° folgendermassen gespalten:

L. N.	Z. N.	A. N.
39.28	39.12	3.21.

Die Unfähigkeit der Casei-Bakterien, besonders des B. casei ε, Kasein bei Zimmertemperatur zu spalten, auf welche zuerst BARTHEL aufmerksam gemacht hat und die oben bestätigt worden ist, führt leicht zu der Annahme von der Unfähigkeit dieser Bakterien auch zur Käsereifung, wie schon oben erwähnt wurde. Nun haben meine Unter-

suchungen jedoch gezeigt, dass *B. casei ε* auch bei Zimmertemperatur Kasein kräftig zu spalten vermag, wenn nur die Anfangstemperatur der Kulturen etwa 24 Stunden höher, bei ca. 40° gehalten wird, wenn also die Verhältnisse bei der Herstellung des Emmentalerkäses nachgeahmt werden. Durch hohes Nachwärmen (über 50°), durch Herausnehmen der Käsemasse in einem Klumpen aus dem Käsekessel und vor allem dadurch, dass die Käse gross gemacht werden, bleibt die Temperatur in dem Käse während der ersten 24 Stunden zwischen 50 und 30° erhalten. Unter diesen Bedingungen gewinnen die Casei-ε-Bakterien bekanntlich vollständig die Oberherrschaft in dem Käse, wodurch die am Anfang reichlich vorkommenden Kokken beseitigt werden.

Die Versuche, wobei die mit Kreide versetzten Milchkulturen, mit den in Frage stehenden Bakterien geimpft, zuerst 20 Stunden bei 42° und dann zwei Monate bei Zimmertemperatur (18—21°) aufbewahrt wurden, gaben folgende Werte an den gebildeten Mengen L. N., Z. N. und A. N.

Tab. 6.

Stamm	L. N.	Z. N.	A. N.
<i>B. casei ε</i> 8	21.43	20.19	2.48
» 10	17.31	16.58	2.24
<i>Strept. lactis</i> 1	26.00	10.35	1.98
» 2	20.52	7.23	1.21

Die Stämme 8 und 10 von *B. casei ε*, die bei den Versuchen angewandt wurden, haben also unter den erwähnten Bedingungen Kasein kräftig gespalten, obwohl sie, nur bei Zimmertemperatur gehalten, Kasein gar nicht anzugreifen vermochten. Auch die Laktokokken haben bei den obenerwähnten Versuchen Kasein kräftiger angegriffen als nur bei Zimmertemperatur oder nur bei 37°. Die entstandenen Mengen Aminostickstoff sind jedoch bei diesen im Vergleich zu den von *B. casei ε* unter denselben Bedingungen gebildeten gering.

Die Unfähigkeit der Casei-Bakterien, Kasein in Kulturen, welche nur bei Zimmertemperatur aufbewahrt sind, zu spalten, beruht nach den obenerwähnten Beobachtungen darauf, dass die Bakterien bei dieser Temperatur sehr schlecht gedeihen. Sowie die Anzahl der Bakterien durch höhere Anfangstemperatur reichlich zugenommen hat,

kommt das Kaseinspaltungsvermögen auch bei niederen Temperaturen zum Vorschein. Das ist ja ganz natürlich, da die Kaseinspaltung, wie unten näher erörtert wird, eine enzymatische Reaktion ist.

Nachdem so experimentell bewiesen war, dass sowohl die Casei-Bakterien als die Laktokokken Kasein unter den bei der Käsebereitung herrschenden Bedingungen zu spalten vermögen, wurden Versuche darüber gemacht, ob diese Bakterienarten vielleicht bei der Kaseinspaltung symbiotisch zusammenwirken können. Für die Käsereifung ist dies von besonderer Wichtigkeit, denn sowohl die Casei-Bakterien als auch die Laktokokken sind gewöhnliche Käsebakterien. Wenn die Laktokokken hauptsächlich hochmolekulare Zersetzungprodukte (Peptone u. a.) aus dem Kasein bilden, ist es möglich, dass die Casei-Bakterien aus diesen Abbauprodukten schneller Aminosäuren abspalten als direkt aus dem Kasein und dass infolgedessen die Kaseinspaltung durch Zusammenwirken beider Bakterienarten erhöht wird. Zwar hat BARTHEL<sup>1)</sup> eine solche symbiotische Einwirkung nicht konstatieren können. Seine Versuche sind jedoch ausschliesslich bei niederen Temperaturen, 14—20°, oder bei höheren, 37°, ausgeführt. Wenn bei niederen Temperaturen nur die Laktokokken gut gedeihen, dagegen bei höheren Temperaturen von Casei-Bakterien beseitigt werden, ist es ganz natürlich, dass hier keine Symbiose vorkommt. Anders verhält sich die Sache, wenn man die Kulturen zuerst kürzere Zeit bei höherer Temperatur stehen lässt und dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Resultate von Versuchen, welche unter solchen Bedingungen ausgeführt sind, gehen aus der folgenden Tabelle hervor. Bei den Versuchen wurden Erlenmeyerkolben, enthaltend je 500 ccm sterile, mit Kreide versetzte Magermilch, mit 1.5 ccm 24 Stunden alten Kulturen von *Strept. lactis* und mit 1 ccm von *B. casei ε* geimpft. Die Kulturen wurden 15 Stunden bei 42° und dann einen Monat bei Zimmertemperatur (18—21°) aufbewahrt. Ausser diesen Mischkulturen wurden gleichzeitig auch entsprechende Versuche mit Reinkulturen von *B. casei ε* und *Strept. lactis* ausgeführt. Am Ende des Versuches waren *B. casei ε* und *Strept. lactis* sowohl in den Mischkulturen als auch in den Reinkulturen am Leben.

Aus diesen Beobachtungen, die als orientierend aufzufassen sind und mit grösserem Bakterienmaterial erneuert werden müssen, geht hervor, dass *Strept. lactis* und *B. casei ε* einander unter den angeführten

---

<sup>1)</sup> Centralanstaltens Medd. N:r 19, S. 14 (1914).

Tab. 7.

Stamm	L. N.	Z. N.	A. N.
Strept. lactis 1 . . . . .	23.92	9.14	2.26
B. casei ε 8 . . . . .	18.10	17.98	2.12
B. casei ε 10 . . . . .	15.25	15.00	1.91
Strept. lactis 1 + B. casei ε 8 .	32.43	26.52	3.96
Strept. lactis 1 + B. casei ε 10 .	29.95	25.15	—

Bedingungen symbiotisch bei der Kaseinspaltung unterstützen. Während eines Monats ist Kasein in den Mischkulturen kräftiger als während zweier Monate unter denselben Bedingungen in den Reinkulturen gespalten worden. Diese Zusammenwirkung von Laktokokken und Casei-Bakterien ist sicher von Bedeutung für die Reifung der Hartkäse. Im Emmentalerkäse kann diese Zusammenwirkung auch einigermassen in Frage kommen, obwohl hier die Casei-Bakterien die Hauptrolle bei der Reifung spielen.

Wir kommen dann zu der Frage, welchem von den Casei-Bakterien, B. casei ε oder α, die wichtigste Bedeutung bei der Reifung des Emmentalerkäses zuzuschreiben ist. Die physiologischen Eigenschaften der beiden Bakterienarten sind ungefähr dieselben, sodass beide hierbei in Betracht kommen können. BURRI und STAUB haben, wie schon im Anfang dieser Arbeit gesagt, Zweifel über die Wichtigkeit des B. casei ε als Käserieungsfaktor ausgesprochen. B. casei α wäre nach ihnen vielleicht von grösserer Bedeutung als B. casei ε. Mir scheint jedoch, dass alle Tatsachen zugunsten des B. casei ε sprechen. Das B. casei ε hat bekanntlich während der ersten Wochen die Oberherrschaft in dem Käse und tritt zu dieser Zeit besonders zahlreich — bis 100 Millionen in 1 g Käse — auf. Obwohl seine Anzahl schnell abnimmt, sodass es nach BURRI und STAUB in drei Monate alten Emmentalerkäsen sehr spärlich vorkommt und in 5—6 Monate alten Käsen ganz verschwunden ist, wobei die anderen Casei-Bakterien, besonders B. casei α, die Übermacht gewinnen<sup>1)</sup>, ist es nicht gesagt, dass das B. casei ε gleichzeitig seine Wirkung bei der Kaseinspaltung verlöre. Die reichlichen Enzymmengen, die in den Bakterien gebildet sind, kommen nach dem Tode

<sup>1)</sup> Die Befunde von BURRI und STAUB habe ich bestätigt. In 4—6 Monate alten finnischen Emmentalerkäsen habe ich niemals B. casei ε, dagegen gewöhnlich B. casei α in reichlicher Menge gefunden.

und der Autolyse der Zellen zur Wirkung, sodass die Kaseinspaltung mit dem Leben der Bakterien nichts zu tun hat, wie ORLA-JENSEN<sup>1)</sup> zuerst hervorgehoben hat. Dies geht deutlich aus den untenstehenden, in den mit Kreide versetzten Milchkulturen bei 37° ausgeführten Versuchen hervor.

Tab. 8.

Stamm	Versuchszeit	Bakterien am Leben am Ende des Ver- suches	L. N.	Z. N.	A. N.
B. casei ε 21	37 Tage	tot	26.00	25.15	3.52
»	60 »	»	31.91	30.40	4.16
»	90 »	»	33.24	—	0.80
B. casei α	37 »	am Leben	Nach 22 Ta- ge noch am Leben	20.32	22.01
»	60 »	»	22.92	25.52	—
»	90 »	»	26.56	27.66	—

In den Kulturen von B. casei ε wurde Kasein noch während des zweiten und auch während des dritten Monats kräftig gespalten, obwohl die Bakterien schon am Ende des ersten Monats gestorben waren. In den B. casei α-Kulturen waren die Bakterien noch am Ende des dritten Monats am Leben. Trotzdem ist die Kaseinspaltung hier nicht so weit fortgeschritten wie in den B. casei ε-Kulturen. Obwohl diese Resultate nicht direkt auf die Verhältnisse in dem Käse angewandt werden dürfen, geht aus ihnen doch deutlich hervor, dass das Kaseinspaltungsvermögen des B. casei ε nicht beim Tode der Bakterien aufhört. Das Verschwinden dieser Bakterien in den einige Monate alten Emmentalerkäsen ist also kein Beweis gegen ihre fortgesetzte Tätigkeit bei der Käsereifung. Die besonders grosse Anzahl von B. casei ε im frischen Käse im Zusammenhang mit der reichlichen Enzymsbildung macht es höchst wahrscheinlich, dass diese Bakterien wenigstens während der drei ersten Monate, die für den Käse entscheidend sind, die Hauptrolle bei der Reifung des Emmentalerkäses spielen. In älteren Käsen nimmt wahrscheinlich auch B. casei α an der Reifung teil.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde bewiesen, dass B. casei ε sehr kräftig Kasein auch bei 20° abzuspalten vermag, wenn nur die Anfangstemperatur der

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bact. Abt. II. 13, 611 (1904).

Kulturen etwa 24 Stunden bei ca. 40° gehalten wird, wenn also die Bedingungen bei der Herstellung des Emmentalerkäses nachgeahmt werden.

2. *B. casei ε* stirbt ziemlich schnell sowohl in den mit Kreide versetzten Milchkulturen als auch in dem Käse. Dieses ist jedoch kein Beweis gegen die fortgesetzte Tätigkeit dieses Bakteriums bei der Kaseinspaltung. Es wurde nämlich konstatiert, dass in den mit Kreide versetzten Milchkulturen des *B. casei ε* Kasein noch längere Zeit nach dem Tode des Bakteriums kräftig zersetzt wurde, dass also die Kaseinspaltung durch ein Endoenzym bewirkt wird, wie schon ORLA-JENSEN hervorgehoben hat. Obwohl in den 4—6 Monate alten Käsen *B. casei ε* ganz fehlt und andere Casei-Bakterien, besonders *B. casei α*, die Oberherrschaft haben, ist es doch *B. casei ε*, das mit allergrösster Wahrscheinlichkeit wenigstens während der drei ersten für den Käse so wichtigen Monate, die Hauptrolle bei der Reifung des Emmentalerkäses, spielt.

3. Dass die Laktokokken unter den bei der Herstellung des Emmentalerkäses herrschenden Bedingungen Kasein abzuspalten vermögen, wurde bestätigt.

4. Durch orientierende Versuche wurde eine symbiotische Zusammenwirkung der Casei-Bakterien und Laktokokken bei der Kaseinspaltung konstatiert.

---

---



# Über einige schnelle und wellenförmige Luftdruckschwankungen

von

Osc. V. JOHANSSON.

(Am 19. April 1923 mitgefeilt).

Die neue norwegische Schule betrachtet bekanntlich die Zyklonen als Wellen in der Polarfront. Über die Periodenlänge dieser Wellen gibt eine neue Arbeit von J. BJERKNES und H. SOHLBERG<sup>1)</sup> einige Aufschlüsse. Die beiden Forscher fanden, dass die Zyklonen in der neuen Fassung in sog. Zyklonen-Familien von etwa 4 einzelnen Mitgliedern auftreten, und rechneten im Jahre 1921 66 Zyklonen-Familien in Europa. Die hieraus erhaltene Periodenlänge von etwa 5.5 Tagen pro Familie stimmt gut überein mit der von anderen Forschern gefundenen Periodenlänge für Luftdruck- und Niederschlagswellen. U. a. wird auf die Ergebnisse *Defants*<sup>2)</sup> hingewiesen. Dieser fand ja bei dem Niederschlag (und dem Luftdruck) Wellen u. a. mit einer Periode von 5.7 Tagen und einer Fortpflanzung gegen E von 14.5 Längengraden pro Tag oder in 45° Breite 47 km pro Stunde. Auch längere Wellen von etwa 8,12 und 24 Tagen kamen vor, alle mit ungefähr derselben Geschwindigkeit, etwa 15° pro Tag. Schliesslich wurden auch Wellen mit einer kurzen Periode von etwa 3 Tagen angedeutet. BJERKNES<sup>3)</sup> findet aus theoretischen Überlegungen für seine Wellen eine Geschwindigkeit von etwa 20 m pro Sek. = 72 km pro Stunde und sagt, dass diese auch empirisch bestätigt wurde.

Der erste, der die Perioden und die Geschwindigkeit der nach E

<sup>1)</sup> Geofysiske Publikationer Vol. III N:o 1 Kristiania 1922 S. 17.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien Bd. C XXI II a.

<sup>3)</sup> Geof. Publik. Vol. II N:o 4 S. 76.

wandernden Druckwellen untersucht hat, scheint G. G. HÄLLSTRÖM zu sein. In einer wenig bekannten Abhandlung<sup>1)</sup> hat dieser die entsprechenden Wendepunkte der nach Beobachtungen an mehreren Orten gezeichneten Barometerkurven untersucht. So z. B. fand er für Berlin und London in 13 Monaten insgesamt 275 Wendepunkte, für Åbo und Petersburg in 23 Monaten 571 zusammengehörende Maxima oder Minima u. s. w. Als mittlere Zahl dieser Wendepunkte nach sämtlichen von HÄLLSTRÖM untersuchten Stationspaaren findet man 265 pro Jahr. Die Zahl der Wellen wäre somit 132 pro Jahr oder doppelt so viel wie die Zyklonen-Familien nach J. BJERKNES und SOHLBERG, also einer etwa 3-tägigen Welle entsprechend. Indes sind nicht alle zusammengehörenden Extreme mitgerechnet. Aus den Zahlen HÄLLSTRÖMS scheint auch hervorzugehen, dass die Häufigkeit der Wellen im Sommer und Winter grösser als im Frühjahr und Herbst wäre. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen gegen E wurde zu 0.44 Tagen pro  $15^{\circ}$  Längendifferenz bestimmt, d. h.  $34^{\circ}$  pro Tag, in  $60^{\circ}$  Breite etwa 79 km in der Stunde oder 22 m pro Sek., also die Geschwindigkeit, die auch V. BJERKNES angegeben hat.

Man sieht sofort, dass die von HÄLLSTRÖM betrachteten Wellen nicht mit den gewöhnlichen grossen Zyklonen und Antizyklonen identisch sind. Denn für die Barometerminima fand man eine Häufigkeit von 64 pro Jahr in Amerika, 75 in Russland, also etwa die Häufigkeit der Zyklonen-Familien. Für die mittlere Geschwindigkeit des Fortschreitens der Barometerminima und -maxima fand man wiederum in verschiedenen Teilen der Welt 7 bis 13 m p. s., also viel kleinere Werte als für die Wellen HÄLLSTRÖMS. Nur in vereinzelten Fällen (vgl. z. B. HANN, Lehrbuch. Aufl. III, S. 518) fanden sich Geschwindigkeiten von 20—30 m p. s. und darüber. Bekanntlich wurde auch gefunden (vgl. HANN l. c.), dass die Teilminima am SW-Rande der grösseren Depressionen an den norwegischen Küsten oft ungewöhnliche Geschwindigkeiten erreichen.

---

Diesen Randbildungen der grossen Depressionen habe ich seit mehr als 10 Jahren bei dem Wetterdienst meine Aufmerksamkeit gewidmet. Ich fand schon anfangs, dass sie oft als ziemlich regelmässige Wellen mit einer Periodenlänge von etwa  $1\frac{1}{2}$  Tagen und einer Geschwindigkeit

<sup>1)</sup> Variationum pressionis atmosphaerae terrestris in locis longe a se distantiibus concordantium examen. Acta Soc. Scient. Fenn. Tomus I Helsingforsiae.

von ungefähr 20 m ps. auftraten. Diese Zahlens timmen also beiläufig mit den neuen Ergebnissen der norwegischen Meteorologen überein. Deshalb fand ich es zweckmässig, hier einige von mir im Laufe der Zeit gesammelte Daten über die Wellen dieser Art zu veröffentlichen.

Als Beispiel will ich die Druckverhältnisse im März 1913 etwas ausführlicher behandeln. In diesem Monat traten nämlich kleine Wellen in längerer Folge auf. Beinahe im ganzen Monat waren Barometerminima in NW- und N-Europa und dessen Randbildungen vorhanden. Anfangs hatte man in NW-Deutschland ein Barometermaximum, das sich in den folgenden Tagen nach E über Ungarn verschob. Am 7.—9. März zog eine stärkere Hochdruckwelle aus SW- über NW-Europa. Nach der Mitte des Monats wurden die Tiefdruckgebiete durch Einbruch höheren Druckes von der N-Seite Islands etwas mehr nach Süden gedrängt. Erst am 24. März entwickelt sich ein stärkeres Maximum aus SW und verschiebt sich über das Ostseegebiet. Eine grössere Regelmässigkeit der Wellen hört hiermit auf.

Nach den Registrierungen an 10 Orten in den Breiten der Nordsee und Ostsee gebe ich einige Daten über die Phasenzeiten und Druckschwankungen. Diese Orte und die zugehörigen geographischen Koordinaten sind:

N:o	Ort	Breite	Länge E v. Gr.	N:o	Ort	Breite	Länge E v. Gr.
1	Valentia . . . . .	51° 56'	-10° 15'	6	Groningen . . .	53° 13'	6° 33'
2	Kew . . . . .	51° 28'	-0° 19'	7	Hamburg . . .	53° 33'	9° 58'
3	De Bilt . . . . .	52° 6'	5° 11'	8	Kristiania . . .	59° 55'	10° 43'
4	Potsdam . . . . .	52° 23'	13° 4'	9	Uppsala . . . . .	59° 51'	17° 38'
5	Eskdalemuir . . .	55° 19'	-3° 12'	10	Helsingfors . . .	60° 10'	24° 57'

Die vier ersten Orte liegen also etwa auf dem 52. Breitengrad, 6 und 7 etwa 1° nördlicher und die 3 letzten 8—10 unter 60° Breite. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Stunden beziehen sich sämtlich auf Greenwicher Zeit, für N:o 4, 7—9 ist also eine Korrektion von —1 Stunde für N:o 10 von —2 St. angebracht. Druckänderungen von —0.5 mm an mindestens der Hälfte der Stationen sind nicht berücksichtigt. Die Maxima und die mit ihrn verknüpfte vorhergehende Barometersteigung sind mit +I, +II u. s. w., die Minima mit —I, —II u. s. w. bezeichnet.

Tab. I. Die Zeiten der Maxima und Minima  
(Datum und Stunde)

	Ort N:o									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
+ I	28.0	1.0	1.9	1.11	28.12	1.11	1.9	1.10	2.1	2.16
- I	3.6	3.17	3.22	4.2	3.6	3.20	3.22	3.17	3.22	4.4
+ II	3.18	4.2	4.8	4.11	3.21	4.9	4.10	4.10	4.18	4.22
- II	4.15	5.1	5.4	5.3	4.20	5.2	5.3	5.4	5.6	5.16
+ III	5.6	5.13	5.18	5.23	5.12	5.19	5.21	5.21	6.1	6.4
- III	6.15	6.23	7.3	7.8	6.19	7.4	7.5	7.8	7.15	8.3
+ IV	8.18	9.3	9.9	9.19	8.21	9.9	9.11	9.9	9.12	9.18
- IV	9.21	10.5	10.7	10.13	9.22	10.7	10.7	10.13	10.15	10.21
+ V	10.7	10.12	10.20	11.4	10.15	10.21	11.1	11.6	11.10	11.20
- V	11.0	11.8	11.14	11.17	11.5	11.14	11.13	11.18	12.2	12.3
+ VI	11.21	12.1	12.7	12.16	12.0	12.10	12.11	12.12	12.17	12.23
- VI	12.16	13.3	13.8	13.14	12.20	13.6	13.10	13.7	13.14	13.20
+ VII	13.0	13.10	13.11	13.23	13.5	13.12	13.18	13.19	14.1	14.9
- VII	14.9	14.18	15.1	15.6	14.20	15.0	15.4	15.15	15.14	15.18
+ VIII	15.8	15.16	15.20	16.1	15.14	15.21	16.0	16.6	16.10	16.11
- VIII	15.19	16.5	16.8	16.17	16.3	16.10	16.14	16.19	16.23	17.6
+ IX	16.2	16.10	16.10	16.22	16.18	16.19	16.20	17.8	17.15	17.22
- IX	16.23	17.7	17.14	17.19	17.5	17.19	17.23	18.7	18.12	18.16
+ X	17.23	18.7	18.19	19.0	18.3	18.20	18.21	19.9	19.14	19.23
- X	19.3	19.7	19.15	19.20	19.10	19.16	19.17	20.11	20.20	20.20
+ XI	22.9	22.5	22.8	22.8	22.9	22.11	22.12	23.2	23.7	23.11
- XI	22.16	22.22	22.22	23.2	23.4	23.0	23.2	24.3	23.17	24.0
+ XII	25.10	25.10	25.10	26.0	25.10	25.20	25.21	26.6	26.9	26.2
+ I bis + XII	610	586	577	589	598	585	588	596	584	562

Die aus dieser Tabelle ermittelten Zwischenzeiten, d. h. die Dauer des Barometerfalls bzw. der Barometersteigung sind:

Tab. II. *Die Dauer der Halbwellen des Luftdrucks  
(der Fall- und Steigperioden) in Stunden.*

		Ort N:o										Mittel	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
	- I	78	65	61	63	66	57	61	55	45	36	58.7	
	+ II	12	9	10	9	15	13	12	17	20	18	13.5	
	- II	21	23	20	16	23	17	17	18	12	18	18.5	
	+ III	15	12	14	20	16	17	18	17	19	12	16.0	
	- III	33	34	33	33	31	33	32	35	38	47	34.9	
	+ IV	51	52	54	59	50	53	54	49	45	39	50.6	
	- IV	27	26	22	18	25	22	20	28	27	27	24.2	
	+ V	10	7	13	15	17	14	18	17	19	23	15.3	
	- V	17	20	18	13	14	17	12	12	16	7	14.6	
	+ VI	21	17	17	23	19	20	22	18	15	20	19.2	
	- VII	19	26	25	22	20	20	23	19	21	21	21.6	
	+ VII	8	7	3	9	9	6	8	12	11	13	8.6	
	- VII	33	32	38	31	39	36	34	44	37	33	35.7	
	+ VIII	23	22	19	19	18	21	20	15	20	17	19.4	
	- VIII	11	13	12	16	13	13	14	13	13	19	13.7	
	+ IX	7	5	2	5	15	9	6	13	16	16	9.4	
	- IX	21	21	28	21	11	24	27	23	21	18	21.5	
	+ X	24	24	29	29	22	25	22	26	26	31	25.8	
	- X	28	24	20	20	31	20	20	26	30	21	24.0	
	+ XI	78	70	65	60	71	67	67	63	59	63	66.3	
	- XI	7	17	14	18	19	13	14	25	10	13	15.0	
	+ XII	66	60	60	70	54	68	67	51	64	50	61.0	
Mittel	neg.	{ kurze	18.8	21.2	19.8	18.0	19.5	18.2	18.4	20.5	18.7	18.0	19.2
		{ lange	48.0	43.7	44.0	42.3	45.3	42.0	42.3	44.7	40.0	38.7	43.1
	pos.	{ kurze	15.0	12.9	13.4	16.1	16.4	15.6	15.7	16.8	18.2	18.7	15.9
		{ lange	65.0	60.7	59.7	63.0	58.8	62.7	62.7	54.3	56.0	50.7	59.3
Gesamt-Mittel	neg.	{	17.7	17.7	17.1	15.9	17.2	16.0	16.1	17.5	15.9	15.3	16.6
	pos.	{	18.5	16.7	17.8	18.7	18.0	18.4	18.5	17.5	18.4	17.8	18.0
	Summe		36.2	36.4	34.9	34.6	35.2	34.4	34.6	35.0	34.3	33.1	34.6
Mittlere Abweichung	{ neg.		5.4	3.5	3.9	2.5	5.2	3.2	4.1	5.0	6.0	4.0	3.4
d. kl. Wellen	{ pos.		5.8	6.1	6.4	6.6	2.4	5.1	5.2	2.6	3.4	4.5	3.9

Die Halbwellen —I, —III, +IV, —VII, +XI und +XII sind also bedeutend länger (35—66 Stunden) als die übrigen (9—26 St.). An mehreren Orten (etwa 5 in jedem Falle) kann man auch diese langen Druckschwankungen in 3 Unterabteilungen spalten. +XI scheint auf den brittischen Inseln Andeutungen zu sogar 7 Teilwellen aufzuweisen, in N:o 3 u. 4 5 Teile, in 6 u. 7—10 3 Teile, jedoch nicht alle zusammengehörig. Das Mittel der 8 kurzen Druckabnahmen ist 19.2, dasjenige der Zunahmen 15.9, so dass die ganze kurze Welle eine Dauer von 35.1 Stunden hätte. Nähme man alle langen Druckschwankungen als dreifach an, so würde man für die (17) negativen Druckänderungen die mittlere Dauer 16.6, für die positiven 18.0 St. finden, die Wellenlänge also 34.6 St. Würde die Welle +XI 5-fach angenommen, so wären die beiden letzten Zahlen 16.1 bzw. 32.7 St. Diese Periode stimmt also sehr gut mit dem norwegischen Befunde für 1921, 33 St., überein.

Die Periodenlänge ist jedoch sehr schwankend und scheint in mehreren Grössenklassen aufzutreten. Insbesondere sind die 2 kleinsten Halbwellen +VII und +IX abweichend kurz, etwa 9 St. Möglich ist auch, dass auch die längeren Halbwellen einer besonderer Gruppe angehören.

Die Periodenlänge scheint auch ziemlich gesetzmässige Änderungen gegen E aufzuweisen. Im allgemeinen werden die kurzen Barometerfälle gegen E noch kürzer (etwa 0.2 St. pro Längengrad), die kurzen Steigungen aber verlängert (um 0.1 bis 0.3 p. Grad). Am deutlichsten scheint diese Änderung im Binnenlande zwischen De Bilt und Potsdam (3—4) ebenso wie zwischen Kristiania und Uppsala (8—9) zu sein: etwa  $\frac{2}{3}$  der einzelnen Wellen zeigen dieses Gesetz. Aber zwischen Groningen und Hamburg ist keine deutliche Veränderung zu bemerken. Zwischen Valentia und Kew findet man wiederum in 13 von 16 Fällen eine entgegengesetzte Änderung, eine Zunahme der Falldauer, eine Abnahme der Steigungsdauer. Die grossen Wellen weisen von W gegen E keine so deutlichen Änderungen auf. Jedoch scheint für die langen Druckabnahmen eine Verkürzung gegen E ziemlich allgemein zu sein.

Zwischen den südlicheren und nördlicheren Orten scheint man keine so sichere Änderung der Periodenlänge finden zu können. Freilich ist die Länge der Steigwellen für 1—4 15, für 5—7 16 und für 8—10 18 St., aber diese Änderung entspricht ungefähr dem Einfluss der W-E-Verschiebung. Indes scheint man durch Vergleiche von Orten unter ungefähr denselben Längengraden (z. B. 7 mit 8, 4 mit 8—9, 2 mit 5) eine kleine Zunahme von S gegen N zu finden. Der grosse Wert 21.2 für Kew bildet hier wie überall eine Ausnahme.

Tab. III. Die Druckschwankungen der Halbwellen.

		Ort N:o						Mittel	Änderung pro 100 St.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-I	-13.8	-10.4	-11.2	-12.7	-21.9	-14.5	-14.7	-28.3	-31.8
+II	8.3	3.7	3.6	4.1	8.8	5.4	5.7	9.3	10.1
-III	-10.8	-4.1	-	2.7	-0.8	-11.6	-3.8	-9.5	-7.9
+III	9.3	6.2	5.9	7.8	11.3	7.7	8.7	11.1	9.5
-IV	-8.1	-	8.3	-	10.3	-11.3	-10.7	-11.7	-17.6
+IV	25.1	18.6	16.9	15.6	24.8	18.4	18.0	32.4	28.8
-V	-7.0	-	6.0	-0.5	-9.3	-10.0	-8.0	-9.6	-22.5
+V	2.0	-	1.7	-	4.7	-6.7	-4.2	-5.5	-16.1
-VI	-5.2	-	3.6	-	4.7	-6.7	-6.2	-7.1	-11.2
+VI	5.9	-	4.6	-	5.7	8.1	10.0	8.4	9.3
-VII	-9.4	-	11.4	-	11.9	-9.9	-10.2	-11.4	-10.7
+VII	2.5	-	2.0	-	1.0	-1.2	-3.0	0.7	0.5
-VIII	-10.4	-	8.1	-	5.1	-5.3	-13.1	-7.5	-7.2
+VIII	9.0	10.2	8.7	9.1	7.4	8.8	10.3	3.6	4.3
-VIII	-9.1	-	10.5	-	10.1	-10.6	-9.9	-10.6	-10.0
+IX	-2.0	-	1.7	-	1.1	-2.1	-3.5	-1.5	-1.2
-IX	-6.8	-	16.6	-	13.8	-	4.5	-16.8	-16.5
+X	8.9	-	16.1	-	11.8	-	10.7	-10.5	-16.3
-X	-23.0	-	22.0	-	19.6	-	14.5	-31.0	-20.9
+XI	8.4	18.5	21.5	19.2	23.3	23.4	23.2	23.6	20.5
-XI	-1.1	-	11.4	-	8.1	-	7.1	-13.5	-7.6
+XI	25.5	29.1	22.4	19.2	35.9	23.0	21.8	22.1	17.8
Mittel {	neg.	-	9.0	-	10.7	-	9.1	-12.3	-10.7
kurze {	pos.	6.0	5.8	5.1	6.0	7.6	6.6	7.0	9.2
Mittel {	neg.	-	10.8	-	8.9	-	9.4	-15.4	-10.9
lange {	pos.	19.7	22.1	-	20.3	-	18.0	28.0	21.6
kurze {	Wellen {	neg.	48	50	49	50	63	59	57
pro	pos.	40	45	38	37	46	42	45	55
100 St.	Wellen {	neg.	23	20	19	22	34	26	45
	pos.	30	36	34	29	48	34	33	53

In den letzten 2 Zeilen der Tab. II sind noch die mittleren Abweichungen der Länge der Halbwellen angegeben. Die positiven Druckänderungen bekommen somit durchgehends gegen E eine stärker schwankende Länge, aber für die negativen bemerkt man mit einigen Ausnahmen eine entgegengesetzte Änderung der Schwankungen. Von N gegen S ist die Änderung der Regelmässigkeit der Länge ähnlich wie von W gegen E. Den grössten Unterschied kann man also zwischen NW und SE bemerken, z. B. Eskdalemuir (N:o 5) und Potsdam (N:o 4).

In der Tab. III sind die Druckschwankungen für die behandelten 23 Halbwellen angeführt. Die langen Wellen zeigen im allgemeinen auch grosse Druckänderungen, die kurzen kleinere. Im Mittel beträgt das Fallen in den kurzen Wellen 10.5, das Steigen 7.4 mm, die 3 langen Drucksteigungen sind aber dagegen viel grösser, 22.6, als die kurzen, 13.7 mm. Vergleicht man die Mittel der einzelnen Orte, so findet man teilweise ziemlich ausgesprochene Regeln.

Ähnlich wie die Dauer nimmt auch die Grösse der negativen Druckänderungen nach E ab. Das Stationspaar Valentia-Kew weist hier wie früher eine Ausnahme auf. Die Drucksteigungen werden wiederum im Binnenlande gegen E vergrössert (vgl. 3—4, 6—7, 8—9) wie auch verlängert, aber wenn das Zwischengebiet zum grossen Teil Meer ist, werden auch diese Druckänderungen verkleinert. Die langen Druckschwankungen zeigen ähnliche Änderungen, jedoch bieten vornehmlich nur die negativen Halbwellen im Binnenlande eine Zunahme gegen E. Bemerkenswert ist die grosse Ähnlichkeit zwischen den kleinen negativen und den grossen positiven Halbwellen, indem beide eine deutliche Abnahme gegen E aufweisen, mit Valentia-Kew als ausgesprochener Ausnahme. Zwischen De Bilt und Potsdam nehmen alle 3 positiven langen Druckwellen ab, aber 7 von 8 kurzen zu, wobei die 8. auch die längste und grösste ist.

Von S gegen N scheint eine allgemeine Zunahme stattzufinden, für die kurzen Wellen eine solche von etwa 0.4 mm pro Breitengrad, für die langen eine 3 bis 4 mal so grosse.

In der Tab. III ist rechts und unten auch die Intensität der Druckänderung (pro 100 St.) angegeben. Im Mittel zeigen also die kurzen Wellen eine Intensität von 0.5 mm pro Stunde, eine etwas stärkere Abnahme als Zunahme. Insbesondere ist die Zunahme sehr konstant, 0.41—0.56 pro St., aber die Abnahme wechselt innerhalb etwas weiterer Grenzen, 0.34—0.72. Diese Intensität nimmt gegen E über die Meere ab, etwa 0.08 pr. St. und  $15^{\circ}$  Längenunterschied, aber nicht im Binnen-

lande, wo vielmehr eine kleine Zunahme gegen E stattzufinden scheint. Auch von S gegen N ist eine Zunahme der Intensität zu bemerken. Die langen Wellen zeigen ähnliche Eigenschaften wie die kurzen.

Tab. IV. *Die Verspätung der Halbwellen gegen Valentia.*

	In Stunden										Geschwindigkeit in ° pro Tag			
	Ort N:o										Ort N:o			Mittel
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1—4	5—7	8—10		
+I . . . . .	(24)	33	35	12	35	33	34	49	64)	(17)	(17)	(11)	(15)	
-I . . . . .	11	16	20	0	14	16	11	16	22	28	27	31	29	
+II . . . . .	8	14	17	3	15	16	16	24	28	33	29	28	30	
-II . . . . .	10	13	(12)	5	11	12	13	15	25	(47)	(51)	28	(42)	
+III . . . . .	7	12	17	6	13	15	15	19	22	33	39	(49)	40	
-III . . . . .	8	12	17	4	13	14	17	24	36	33	35	18	29	
+IV . . . . .	9	15	25	3	15	17	15	18	24	22	27	38	29	
-IV . . . . .	8	10	16	1	10	10	16	18	24	35	(45)	(43)	(41)	
+V . . . . .	5	13	21	8	14	18	23	27	37	27	27	24	26	
-V . . . . .	8	14	17	5	14	13	18	26	27	33	39	38	37	
+VI . . . . .	4	10	19	3	13	14	15	20	26	30	29	31	30	
-VI . . . . .	11	16	22	4	14	18	15	22	28	25	27	26	26	
+VII . . . . .	10	11	23	5	12	18	19	25	33	24	27	24	25	
-VII . . . . .	9	16	21	11	15	19	(30)	29	33	27	32	—	(30)	
+VIII . . . . .	8	12	17	6	13	16	22	26	(27)	33	35	—	(34)	
-VIII . . . . .	10	13	22	8	15	19	24	28	35	25	32	31	29	
+IX . . . . .	8	8	20	16	17	18	30	37	44	28	45	24	32	
-IX . . . . .	8	15	20	6	20	24	32	37	41	28	18	38	28	
+X . . . . .	8	20	25	4	21	22	34	39	48	22	19	24	22	
-X . . . . .	4	12	17	7	13	14	32	41	41	33	35	38	35	
+XI . . . . .	(-4)	(-1)	(-1)	(0)	(2)	(3)	17	22	26	—	—	—	—	
-XI . . . . .	6	6	10	12	8	10	35	25	32	—	—	—	—	
+XII . . . . .	(0)	(0)	14	(0)	10	11	20	23	(16)	—	—	—	—	
Mittel	{Min.	8.5	12.7	17.5	5.7	13.1	15.1	22.4	25.5	31.6				
	{Max.	7.4	12.5	19.1	6.0	14.0	16.2	20.8	25.5	31.8	28.8	30.7	29.4	29.6
Mittel	{Min.	9.2	13.6	19.3	4.9	13.7	15.9	18.5	23.9	30.4				
	{Max.	7.4	12.5	20.3	5.1	14.5	16.8	21.3	26.1	33.1	—	—	—	—

Die Verspätung der Wendepunkte der Wellen im Vergleich mit Valentia ist in der Tabelle IV angeführt. Die verschiedenen Zeitnormen sind hierbei berücksichtigt (für die holländischen Stationen Amsterdamer Zeit, für Uppsala M. E.-Zeit, für die deutschen, Kristiania und Helsingfors Lokalzeit). Rechts sind Mittelwerte der unter 52,  $53\frac{1}{2}$  und  $60^{\circ}$  Breite in 24 Stunden zurückgelegten Längenunterschiede angegeben. Unten sind wiederum Mittel für 9 Minima und 9 Maxima berechnet. Das erste Maximum (I) und die 2 letzten Wellen sind wegen Störungen unberücksichtigt geblieben. Ausserdem sind 3 eingeschlossene Werte weggelassen. Statt dem Orte Eskdalemuir (5) ist ein Mittel:  $[(1)+(2)+2 \times (5)] : 4$  in den Mitteln verwendet, um Werte für dieselbe Breite wie bei 6 und 7 zu bekommen.

Die Wellen bewegen sich also in einem Tage im Mittel  $30\frac{1}{2}$  Längengrade nach E. Der wahrscheinliche Fehler dieses Mittels beträgt nur  $\pm 0.9$  Grade. Die Geschwindigkeit ist unter allen hier untersuchten Breiten etwa gleich gross. Die ersten Wellen sind etwas schneller (ca.  $33^{\circ}$  in 24 St.) als die letzten (etwa  $29^{\circ}$ ). Die späteren Wellen zeigen auch eine deutliche Verspätung von S gegen N. In Kristiania treffen somit die Wendepunkte anfangs beinahe gleichzeitig wie in Hamburg ein, die letzten aber etwa 9 Stunden später.

Ordnet man die Stationspaare derselben Breite ungefähr nach den Frikitionsverhältnissen auf der Zwischenstrecke, so findet man:

		Geschwindigkeit in Längengr. pro 24 St.		
		Minima	Maxima	Mittel
9 — 10	Uppsala — Helsingfors . . . . .	26.9	25.0	25.9
(5) — 6	Britann.—Groningen . . . . .	29.5	28.8	27.6
2 — 3	Kew—De Bilt. . . . .	30.0	24.5	27.8
1 — 2	Valentia—Kew . . . . .	(25.7)	(32.2)	(28.6)
6 — 7	Groningen—Hamburg . . . . .	32.6	31.4	31.9
3 — 4	De Bilt—Potsdam . . . . .	32.6	24.0	29.9
8 — 9	Kristiania—Uppsala . . . . .	30.7	34.3	32.4
	Mittel	30.4	27.8	29.1

Erstens erhellt, dass die Minima sich überhaupt schneller bewegen als die Maxima, und zweitens, dass die Wellen sich schneller über Land als über Meer fortpflanzen (vgl. ähnliche Ergebnisse DEFANTS u. s. w.). Zwischen Valentia und Kew treten hier wie früher Störungen auf. Die grössere Geschwindigkeit der Minima im Vergleich mit den

Maxima entspricht dem früheren Befund, dass die Barometerabnahme gegen E verkürzt, die Zunahme verlängert wird. (Wahrscheinlich zufällig, vgl. später)

Die Geschwindigkeit der Bewegung der Druckgebilde nach E wurde auch auf den Wetterkarten der Deutschen Seewarte gemessen. Es wurden hierzu die Isallobarenkarten benutzt und auf diesen die Verschiebung der E- und W-Ränder der Steig- und Fallgebiete in 12 Stunden geschätzt. Für 9 Fallgebiete und 8 Steiggebiete, deren Bewegung ziemlich regelmässig war, bekam ich folgende mittlere Verschiebung in 24 Stunden:

Fallgebiete			Steiggebiete			Mittel	
Breite	Längen-Grade	Zahl der Schätzungen	Längen-Grade	Zahl der Schätzungen	Längen-Grade	Zahl der Schätzungen	
70	34	39	29	34	31.4	73	
60	29	64	28	51	28.8	115	
50	26	52	26	46	26.2	98	
Mittel	29.6	155	28.0	131	28.8	286	

Die Ergebnisse sind also ähnlich wie diejenigen aus den Barogrammen. Die Fallgebiete bewegen sich besonders im N schneller als die Steiggebiete, und im Mittel ist die tägliche Bewegung etwa 29 Längengrade. Unter höheren Breiten scheint die Verschiebung grösser als unter niedrigen zu sein<sup>1)</sup>, aber mit Rücksicht auf die verschiedene Länge der Längengrade beträgt jedenfalls die absolute Geschwindigkeit unter 70° Breite nur 50, unter 60° 67 und unter 50° 77 km pro St.

Lässt man aber die langen Halbwellen —III und +IV und einige andere Werte, die auf nur 2 Bestimmungen basieren, weg, so bekommt man folgende Mittelwerte der Bewegung pro Tag:

Fallgebiete			Steiggebiete			Mittel	
Breite	Längen-Grade	Zahl der Schätzungen	Längen-Grade	Zahl der Schätzungen	Längen-Grade	km pro St.	
70	28.4	35	27.6	27	28.0	45	
60	27.4	46	27.2	41	27.3	64	
50	24.0	39	24.2	36	24.1	72	
Mittel	26.6	120	26.3	104	26.5	60	

<sup>1)</sup> Die Isallobaren unter 70° Breite selbstverständlich sehr unsicher.

Hier kann man also keinen Unterschied zwischen Fall- und Steiggebieten bemerken, auch ist die Änderung mit der Breite (besonders zwischen  $60^{\circ}$  und  $70^{\circ}$ ) so klein, dass man mit Rücksicht auf die Zeichen- und Auswertungsfehler die Längenverschiebung als konstant betrachten kann. Im Mittel aus den beiden früheren und der letzten Bestimmung kann man also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu etwa  $29^{\circ}$  pro Tag annehmen.

Um noch versuchsweise die thermischen Eigenschaften der Wellen zu prüfen, habe ich die Beobachtungen in Valentia, Potsdam und Helsingfors angewandt. Wenn man erstens die Temperaturregistrierungen an diesen Orten in Abweichungen von den Monatsmitteln derselben Stunde ausdrückte, fand man, dass beinahe gleichzeitig mit den Druckmaxima auch Minima der Temperatur und umgekehrt eintrafen. Der Unterschied und dessen mittlere Abweichung betrug; ( $Ml$  = Druckmaximum;  $mt$  = Temperaturminimum u. s. w.):

Zeitdifferenz	Valentia	Potsdam	Helsingfors
$Ml - mt \dots$	$0.7 \pm 2.7$	$-1.2 \pm 3.2$	$3.2 \pm 4.2$
$ml - Mt \dots$	$-3.2 \pm 2.5$	$1.0 \pm 3.2$	$4.1 \pm 4.5$

Die Temperaturabweichungen selbst betragen im Mittel in Valentia  $-2.4$  bzw.  $+2.0$ , in Potsdam  $-3.4$  bzw.  $+3.1$ , in Helsingfors  $-1.8$  bzw.  $3.0$ . Das Druckmaximum war in jedem Falle kälter als das folgende Minimum, im Mittel  $4.4^{\circ}$  kälter in Valentia,  $6.5^{\circ}$  in Potsdam,  $4.8^{\circ}$  in Helsingfors. Um zu prüfen, ob eine Abhängigkeit der Druckschwankungen von der Temperatur vorlag, wurden die 8 kurzen Steigungen und Fälle des Luftdrucks nach der Grösse der entgegengesetzten Änderung der Temperatur in 2 Gruppen  $a$  und  $b$  geordnet und folgende Gruppenmittel erhalten:

	Änderung			Änderung		
	der Temp. C°	des Druckes mm	Verh.	der Temp. C°	des Druckes mm	Verh.
Valentia	a	5.4	- 12.6	- 2.3	- 4.8	7.3
	b	2.4	- 5.6	- 2.3	- 3.8	5.3
	Mitt.	3.9	- 9.1	- 2.3	- 4.3	6.3
Potsdam	a	6.8	- 9.9	- 1.5	- 8.8	7.9
	b	4.0	- 8.2	- 2.1	- 3.0	4.0
	Mitt.	5.4	- 9.1	- 1.7	- 5.9	6.0
Helsingfors	a	5.1	- 10.7	- 2.1	- 4.6	10.9
	b	3.2	- 9.6	- 3.0	- 2.6	9.0
	Mitt.	4.2	- 10.2	- 2.4	- 3.6	10.0
Mittel		4.5	- 9.5	- 2.1	- 4.6	7.4
						- 1.6

In Valentia ist also das Verhältnis zwischen Druck- und Temperaturänderungen konstant, für Zunahme der Temperatur -2.3, für Abnahme -1.5. Auch in Potsdam und Helsingfors nehmen die Druckänderungen mit den Temperaturänderungen ab, obwohl nicht proportional der Temperatur. An allen Orten scheint steigende Temperatur eine grössere Änderung des Druckes als abnehmende Temperatur hervorzurufen. Die Grössenordnung des Verhältnisses ist etwa 2.0, d. h. einer Temperaturänderung von  $1^{\circ}\text{C}$  entspricht eine entgegengesetzte Druckänderung von etwa 2 mm. Vergleicht man aber die Druckextreme (Ml u. ml) mit der gleichzeitigen Temperatur, so findet man als entsprechende Temperaturabweichung:

	Valentia	Potsdam	Helsingfors
Ml	- 1.5	- 2.1	- 0.4
ml	0.7	2.6	1.5
Diff.	2.2	4.7	1.9

Die Temperaturänderung ist also hier bedeutend kleiner als oben, und in etwa 25 % der Fälle findet man Ausnahmen, d. h. gleichsinnige

Änderungen. Die vorwiegende entgegengesetzte Änderung der beiden Elemente entspricht den gewöhnlichen Ergebnissen für untere Luftsichten im Winter.

Um die Temperaturverhältnisse in höheren Schichten zu prüfen, habe ich den Temperaturdiagrammen für Lindenberg (in der Zeitschrift Das Wetter 1913) die Temperatur in 1, 2 u. 3 km Höhe gleichzeitig mit den Druckextremen (in Potsdam) und 6 Stunden vorher und nachher entnommen. Sieht man von dem ersten hohen Maximum am 1. März ab, so findet man folgende Mittelwerte:

Höhe km	6 St. früher	Beim Druckmax.	6 St. später	6 St. früher	Beim Druckmin.	6 St. später
1	0.2	0.7	1.0	1.3	1.3	1.3
2	— 5.7	— 5.1	— 4.4	— 4.5	— 4.4	— 4.5
3	— 11.6	— 11.2	— 10.6	— 10.4	— 10.7	— 10.7
Mittel	— 5.7	— 5.2	— 4.7	— 4.5	— 4.6	— 4.6
1–3	11.8	11.9	11.6	11.7	12.0	12.0

Auch diese Zahlen bieten wenig entscheidende Ergebnisse. Die Temperatur erscheint am niedrigsten vor dem Druckmaximum, aber sie ist zur Zeit des Minimums sehr konstant und etwa 1° höher. In 8 von 11 Fällen entspricht einer Druckabnahme eine Zunahme der Temperatur. Zu bemerken ist, dass sich die Kurven und Daten in den behandelten 22 Tagen auf nur 22 Drachenversuche stützen, weshalb die kurzen Temperaturwellen nicht hervortreten können.

Ähnliche Ergebnisse wie oben über die Periode und Geschwindigkeit fand ich auch in mehreren Fällen. Zwischen Mitte November und Mitte Dezember 1913 traten z. B. mehrere kurze Wellenzüge auf, obwohl weniger regelmässig als im März desselben Jahres. Hierbei waren ausser den kürzesten Wellen auch mehrere solche von beinahe der doppelten Länge zu sehen (als solche könnten u. a. auch —III u. —VII im März 1913 gelten). Als Mittel von mehreren Halbwellen wurde für 3 Orte erhalten:

	Valentia	Potsdam	Helsingfors	Mittel	Gesamtzahl
Kurze . . . . .	16.5	17.1	16.7	16.8	74
Lange . . . . .	31.7	29.2	31.2	30.7	35

Die Periode der kurzen Wellen ist also an allen Orten ziemlich gleich und übereinstimmend mit der Länge im März. Noch deutlicher als im März findet man hier, dass die Wellen im E regelmässiger als im W sind. Als Beispiel hierfür gebe ich nur die Daten für den 14.—25. November nach Valentia und Helsingfors an. Die Zeit ist Greenwicher mittlere Zeit.

Valentia			Helsingfors		
Datum u. St. der Extreme	Zwischen- zeit St.	Druck- schwank. mm	Datum u. St. der Extreme	Zwischen- zeit St.	Druck- schwank. mm
XI 14.0 1913 16.10 16.15 16.21 17.5 17.17 18.5 19.6 20.5 20.9 21.2 22.9 23.14 24.2	58 5 6 8 12 12 25 23 4 17 31 29 12	7.1 — 1.4 2.1 — 1.4 4.4 — 7.9 14.3 — 11.2 0.6 — 7.7 16.4 — 20.2 10.7	15.4 28 17.15 29 — — 18.8 27 18.20 27 19.18 37 20.11 29 21.2 21 21.17 32 22.7 29 — —	59 17 12 22 17 15 15 14 81 81	18.6 — 11.7 4.4 — 13.0 16.0 — 10.4 9.2 — 5.2 25.9
			25.16 38		

In Helsingfors sind also die 7 kurzen Halbwellen sehr konstant etwa 16 Stunden, aber in Valentia ist es viel schwieriger, eine dominierende Periodenlänge herauszulesen. Die Verspätung der Wellen in Helsingfors im Vergleich mit Valentia beträgt 30 Stunden, oder die Wellen bewegen sich in 24 Stunden 28 Längengrade nach E.

Bestimmt man nach 20 zugehörigen Extremen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unter  $51^{\circ}$  Breite, so erhält man:

### Bewegung in 24 Stunden

Valentia — Kew — De Bilt — Potsdam

$$\frac{27.0 \quad 24.9 \quad 35.1}{\text{Mittel } 28.8}$$

Die Ergebnisse stimmen also auch hier mit den für März 1913 ermittelten gut überein.

Wie im November 1913 in Valentia treten oft auch im E sehr gemischte kurze Wellenzüge auf. Dies war z. B. zwischen 27. November und 11. Dezember 1914 in Helsingfors der Fall. In dieser Zeit kamen 10 kleine Druckschwankungen mit einer sehr kleinen Dauer von etwa 7 Stunden (4—11), 3 von etwa 15 (14—17), 4 von 22 (20—24) und 5 von 30 (27—33) Stunden vor. Es scheint in diesem wie in mehreren anderen Fällen, als wären die verschiedenen Perioden Vielfache von etwa 6—8 Stunden.

Versuchsweise habe ich auch die Häufigkeitszahlen der Periodenlänge nach 3-jährigen Registrierungen (1911—1913) in Helsingfors gebildet. (Druckänderungen von  $\leq 0.5$  mm mitgenommen.) Die Häufigkeitszahlen dieser 890 Werte zeigten, teilweise nach Ausgleichung, Scheitelwerte oder Maxima der Häufigkeit bei etwa 6, 12, 17, 28, 38, St. u. s. w., die grösste bei 17 St.<sup>3)</sup>

Etwas, aber sehr wenig, können diese Zahlen (d. h. die Häufigkeit der Längen  $(2n+1) \times 6$  St.) von der bekannten 12-stündigen Barometerschwankung beeinflusst sein. Die Amplitude dieser ist aber in Helsingfors nur 0.3 mm. Für eine genauere Feststellung der Scheitelwerte muss ein grösseres Material bearbeitet werden.

Schliesslich habe ich in dem Jahrzehnt 1901—1910 alle vornehmlich in kalten Monaten in Helsingfors vorgekommenen deutlichen Wellen von etwa  $1\frac{1}{2}$  Tagen aufgesucht und hierbei insgesamt 98 Wellen mit einer mittleren Dauer von 37.6 St. gefunden.

Die oben gefundene häufigste Periodenlänge von etwa 36 Stunden und die Geschwindigkeit von  $30^\circ$  pro Tag entsprechen einer Wellenlänge von  $45^\circ$ . Die Geschwindigkeit ist also beinahe dieselbe, die HÄLLSTRÖM (l. c.) ermittelte hatte ( $34^\circ$ ). Da aber die Daten HÄLLSTRÖMS 132 Wellen pro Jahr und also die Zwischenzeit 66 Stunden ergaben, hatten seine Wellen mithin eine fast 2 mal so grosse Periode und Wellenlänge ( $83^\circ$ ) wie unsere Wellen. Die Geschwindigkeit 85 km St., die WHIPPLE<sup>1)</sup> für die Barometerschwankungen über den Brittischen Inseln fand, entspricht für  $52^\circ$  Breite der obigen Tagesbewegung von etwa  $30^\circ$ . Dieselben wellenförmigen Schwankungen hat EKHOLM<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Quarterly Journal of the Meteorol. Society. 1880.

<sup>2)</sup> Meteorolog. Zeitschr. 1904, 1907 u. s. w.

<sup>3)</sup> Nach einer brieflichen Mitteilung von Dr. CALWAGEN in Bergen hat er die häufigste Zwischenzeit zwischen zwei Diskontinuitätslinien bei etwa 27 St. gefunden.

in den Fall- und Steiggebieten näher untersucht und u. a. gezeigt, dass sie sich schneller bewegen als die Zyklonen.

Die Geschwindigkeit der Wellen DEFANTS<sup>1)</sup>, etwa  $14.5^\circ$ , ist beinahe die Hälfte derjenigen, die oben gefunden wurde. Noch langsamer sind die Wellen EXNERS, die in 5 Tagen über den  $50^\circ$  breiten Nordamerikanischen Kontinent hinwegziehen.

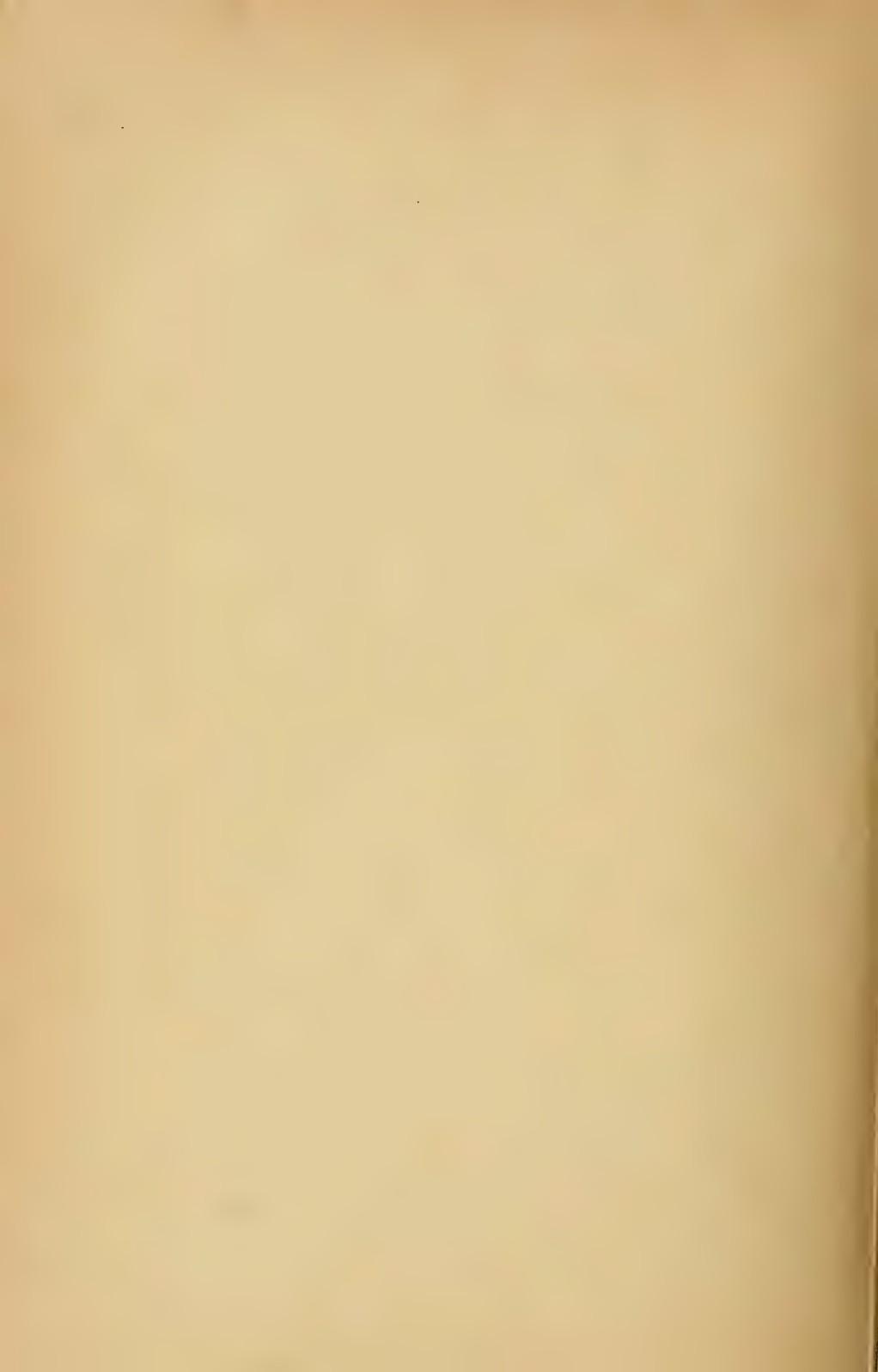
Wie eingangs schon erwähnt wurde, haben aber die norwegischen Ergebnisse zu einer Periodendauer sehr ähnlich der unsrigen geführt, 33 statt 36 Stunden. Über die Geschwindigkeit und Länge dieser Zyklonenwellen BJERKNES liegen teilweise widersprechende Angaben vor. In einer Abhandlung von 1921 schätzt BJERKNES<sup>2)</sup> aus theoretischen Überlegungen die mittlere Geschwindigkeit zu etwa 20 m/sec. und sagt, dass dieser Wert gut mit den empirischen Befunden für die Fortpflanzung der Zyklonen übereinstimme. Diese Geschwindigkeit würde unter  $50^\circ$  Breite 24, unter  $60^\circ$  Breite  $31^\circ$  Längengrade pro Tag geben, also Übereinstimmung mit unseren kurzen Wellen. Rechnet man aber mit der Geschwindigkeit  $31^\circ$  pro Tag und der Periodendauer 365:66 für eine Zyklonenfamilie, so würde man als Länge derselben  $171^\circ$  erhalten, d. h. man hätte nur etwa 2 Familien gleichzeitig rings um die Erde. An mehreren Stellen u. a. in dem Zirkulationsschema wird jedoch diese Anzahl zu 4 angegeben, und in einem Vortrage 1922 in Leipzig hat BJERKNES nach KÖLZER<sup>3)</sup> auch den ganzen Umlauf zu 22 Tagen angegeben, entsprechend einer Reihe von 4 Familien zu je 5.5 Tagen. Die Geschwindigkeit wäre also  $360 : 22 = 16^\circ$  pro Tag, fast dieselbe wie bei DEFANT. Aber man findet in einer älteren Abhandlung von BJERKNES<sup>4)</sup>, dass auf 5 Karten, die etwa den halben Erdumfang umfassen, nur etwa je 4 Zyklonen gleichzeitig vorkommen, dass also die Länge der Zyklonenwelle wirklich wie oben etwa  $45^\circ$  wäre. Misst aber man die Translationsgeschwindigkeit an diesen, so findet man sie zu nur etwa  $13^\circ$ . Die Periodendauer einer einzelnen Zyklone wäre hiernach also etwa 3.5 Tage.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Wiener Akademie C XXI 1912.

<sup>2)</sup> Geofysiske Publikationer Vol. II N:o 4 Kristiania 1921 S. 76.

<sup>3)</sup> Meteor. Zeitschr. 1922 S. 379.

<sup>4)</sup> Om Vaer- og Stormvarslinger og Veien til at forbedre dem. Saertryk av Teknisk Ugeblad N:r 22, 1920.



# Über die kanonischen Bewegungsgleichungen des Elektrons in einem beliebigen elektromagnetischen Felde

von

G. NORDSTRÖM.

(Am 19. April 1923 mitgeteilt.)

Die HAMILTONSchen, kanonischen Bewegungsgleichungen sind wohl vielfach in der Relativitätstheorie gebraucht worden, sind aber nicht mit dieser Theorie zusammengeschmolzen. In der Relativitätstheorie ist ja die Zeitkoordinate eines Weltpunktes den Raumkoordinaten gleichberechtigt, und alle vier Koordinaten treten in den allgemeinen Formeln in derselben Weise auf. Ganz anders ist der Fall mit den HAMILTONSchen kanonischen Bewegungsgleichungen. In ihnen spielt die Zeit eine besondere Rolle, sie tritt ganz anders auf als die Raumkoordinaten. Darum können diese Gleichungen auch nicht, ohne ihre fundamentalen Eigenschaften zu verlieren, auf ein beliebiges raumzeitliches Koordinatensystem transformiert werden. Kurz gesagt, die HAMILTONSchen! Bewegungsgleichungen scheinen in dem allgemeinen Lehrgebäude der Relativitätstheorie keinen Platz zu finden, sie erscheinen nur als in wichtigen Spezialfällen gültige Beziehungen.

Es ist indessen möglich, die kanonischen Bewegungsgleichungen für einen elektrisch geladenen Massenpunkt allgemein so zu schreiben, dass die Raumkoordinaten und die Zeitkoordinate des Punktes in genau derselben Weise in den Gleichungen auftreten. Dazu hat man als Parameter der Bewegung des Punktes die Eigenzeit  $s$  des

selben zu nehmen, so dass die drei Raumkoordinaten und die Zeitkoordinate Funktionen von  $s$  sind. Es gilt also Gleichungen von der Gestalt

$$\frac{\partial H}{\partial p_\alpha} = \frac{dq^\alpha}{ds}, \quad \frac{\partial H}{\partial q^\alpha} = -\frac{dp_\alpha}{ds}, \quad \alpha = 1, 2, 3, 4$$

aufzustellen, wobei  $q^1, q^2, q^3$  die Raumkoordinaten des bewegten Punktes,  $q^4 = t$  die Zeit in dem benutzten Koordinatensystem sind. Das Koordinatensystem soll, gemäss der allgemeinen Relativitätstheorie, ein ganz beliebiges sein können. Was wir unter  $H$  und  $p_1, p_2, p_3, p_4$  zu verstehen haben, soll unten untersucht werden.

Gehen wir von dem HAMILTONSchen Prinzip aus. Nach H. A. LORENTZ bewegt sich ein elektrisch geladener Massenpunkt in einem beliebigen elektromagnetischen Felde so dass das Linienintegral

$$-\int_1^2 (m ds + e \sum \varphi_\mu dq^\mu)$$

ein Extremum wird für jede Variation der Bewegung, die an den Grenzen 1 und 2 verschwindet.  $m$  ist die Masse (= Ruhmasse) des Punktes,  $e$  die Ladung desselben;  $\varphi_\mu$  sind die Komponenten des Vierpotentials des äusseren Feldes, die sowie die  $g_{\mu\nu}$  als gegebene Funktionen von  $q^1, q^2, q^3, q^4$  betrachtet werden. Es ist ein Massensystem vorausgesetzt, worin die Lichtgeschwindigkeit den Wert eins hat.

Wir betrachten zunächst die vier Koordinaten als Funktionen eines willkürlichen Parameters  $\lambda$ . Dann ist

$$(1) \quad \frac{ds}{d\lambda} = \sqrt{\sum g_{\mu\nu} \frac{dq^\mu}{d\lambda} \frac{dq^\nu}{d\lambda}}$$

und das HAMILTONSche Prinzip lautet:

$$(2) \quad -\delta \int \left[ m \sqrt{\sum g_{\mu\nu} \frac{dq^\mu}{d\lambda} \frac{dq^\nu}{d\lambda}} + e \sum \varphi_\mu \frac{dq^\mu}{d\lambda} \right] d\lambda = 0.$$

Die Variation ist so auszuführen wie bei der Berechnung der geodätischen Linie<sup>1)</sup>, und man erhält als Resultat

<sup>1)</sup> Siehe zB. A. EINSTEIN, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, § 9, Ann. d. Phys. 49 (1916) p. 769.

$$m \frac{d}{d\lambda} \sum g_{\mu\alpha} \frac{dq^\mu}{ds} - \frac{m}{2} \frac{d\lambda}{ds} \sum \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial q^\alpha} \frac{dq^\sigma}{d\lambda} \frac{dq^\tau}{ds} + \\ + e \sum \frac{dq^\mu}{d\lambda} \left( \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial q^\mu} - \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial q^\alpha} \right) = 0$$

oder

$$(3) \quad m \frac{d}{ds} \sum g_{\mu\alpha} \frac{dq^\mu}{ds} - \frac{m}{2} \sum \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial q^\alpha} \frac{dq^\sigma}{ds} \frac{dq^\tau}{ds} + \\ + e \sum \frac{dq^\mu}{ds} \left( \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial q^\mu} - \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial q^\alpha} \right) = 0.$$

Dies sind bekanntlich die Bewegungsgleichungen für einen elektrisch geladenen Massenpunkt in einem beliebigen elektromagnetischen Felde<sup>1)</sup>.

Das Variationsprinzip (2) zeigt, dass für die LAGRANGESCHE Funktion zu setzen ist:

$$(4) \quad L = -m \sqrt{\sum g_{\mu\nu} \dot{q}^\mu \dot{q}^\nu} - e \sum \varphi_\mu \dot{q}^\mu,$$

wo

$$(5) \quad \dot{q}^\mu = \frac{dq^\mu}{d\lambda}.$$

Definieren wir nun die Momente  $p_\mu$  durch die Gleichungen

$$(6) \quad p_\mu = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^\mu},$$

so ist

$$p_\mu = - \frac{m}{\sqrt{\sum g_{\sigma\tau} \dot{q}^\sigma \dot{q}^\tau}} \sum g_{\mu\nu} \dot{q}^\nu - e \varphi_\mu$$

und auf Grund von (1) und (5)

$$(7) \quad p_\mu = -m \sum g_{\mu\nu} \frac{dq^\nu}{ds} - e \varphi_\mu.$$

Aus der letzten Gleichung folgt zunächst

<sup>1)</sup> Siehe z.B. H. WEYL, Raum-Zeit-Materie, 5 Aufl. p. 285 Gleichung (74').

$$(8) \quad m \frac{dq^\alpha}{ds} = -\Sigma g^{\mu\alpha} (p_\mu + e\varphi_\mu)$$

und weiter

$$(9) \quad m^2 = \Sigma g^{\mu\nu} (p_\mu + e\varphi_\mu) (p_\nu + e\varphi_\nu).$$

Wir setzen nun

$$(10) \quad H = -\frac{1}{2m} \Sigma g^{\mu\nu} (p_\mu + e\varphi_\mu) (p_\nu + e\varphi_\nu) = \\ = H(p_1, p_2, p_3, p_4, q^1, q^2, q^3, q^4),$$

indem wir die  $g_{\mu\nu}$  und die  $\varphi_\mu$  als Funktionen der  $q^\mu$  betrachten. Es ist also

$$(11) \quad H = -\frac{m}{2}.$$

Durch Differentiation von (10) in bezug auf  $p_\alpha$  erhalten wir

$$\frac{\partial H}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{m} \Sigma g^{\mu\alpha} (p_\mu + e\varphi_\mu),$$

und ein Vergleich mit (8) gibt

$$(12) \quad \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} = \frac{dq^\alpha}{ds}.$$

Das eine kanonische Gleichungssystem ist also erfüllt. Dass auch das zweite Gleichungssystem erfüllt ist, zeigen wir leicht durch Heranziehung der Bewegungsgleichungen (3). Wir bekommen zunächst durch Differentiation von (10) in bezug auf  $q^\alpha$

$$\frac{\partial H}{\partial q^\alpha} = -\frac{1}{2m} \Sigma \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial q^\alpha} (p_\mu + e\varphi_\mu) (p_\nu + e\varphi_\nu) - \frac{e}{m} \Sigma g^{\mu\nu} \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial q^\alpha} (p_\nu + e\varphi_\nu)$$

und auf Grund von (7) und (8)

$$(13) \quad \frac{\partial H}{\partial q^\alpha} = e \Sigma \frac{dq^\mu}{ds} \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial q^\alpha} - \frac{m}{2} \Sigma \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial q^\alpha} g_{\mu\sigma} g_{\nu\tau} \frac{dq^\sigma}{ds} \frac{dq^\tau}{ds}.$$

Zu dieser Gleichung addieren wir (3) und beachten dass nach einer bekannten Formel

$$-\Sigma \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial q^\alpha} g_{\mu\sigma} g_{\nu\tau} = \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial q^\alpha}.$$

Wir erhalten so

$$\frac{\partial H}{\partial q^\alpha} = m \frac{d}{ds} \Sigma g_{\mu\alpha} \frac{dq^\mu}{ds} + e \Sigma \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial q^\mu} \frac{dq^\mu}{ds}.$$

Die rechte Seite hiervon ist aber auf Grund von (7) gleich  $-\frac{dp_\alpha}{ds}$ , und also ist

$$(14) \quad \frac{\partial H}{\partial q^\alpha} = -\frac{dp_\alpha}{ds}.$$

Dies ist das zweite kanonische Gleichungssystem.

Die Gleichungen (12), (14) scheinen mir alle Forderungen zu erfüllen, die man an kanonische Bewegungsgleichungen zu stellen hat<sup>1)</sup>, und wegen ihrer allgemeinen Kovarianz hat man wohl in der Relativitätstheorie eben diese Gleichungen als die kanonischen Bewegungsgleichungen zu bezeichnen. In ihnen ist  $H$  nicht die Energie, sondern gemäss (11) die negative halbe Masse. Weil das Massensystem so gewählt ist, dass die Lichtgeschwindigkeit den Wert eins hat, ist die Masse der Ruhenergie gleich.

Bewegt sich der elektrisch geladene Massenpunkt in einem elektrostatischen Felde, so gibt es ein Koordinatensystem worin  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$  sind und  $\varphi_4$  das elektrostatische Potential ist. Die Gleichung (7) gibt dann

$$p_4 = -m \Sigma g_{r_4} \frac{dq^r}{ds} - e \varphi_4,$$

und man sieht leicht ein, dass  $-p_4$  die Gesamtenergie des Massen-

<sup>1)</sup> Dass die Gleichungen bei kanonischen Transformationen der Variablen ihre Form beibehalten, ist leicht zu zeigen (vgl. zB. E. MADELUNG, Die mathem. Hilfsmittel des Physikers, Berlin 1922, p. 123—124). Eine gewisse Untergruppe der kanonischen Transformationen lässt auch die Form (10) des Ausdruckes für  $H$  unverändert.

punktes ist. (Man hat: Ruhenergie + kinetische Energie =  $m \sum q_{r4} \frac{dq^r}{ds}$ , potentielle Energie =  $e\varphi_4$ .)

Wenn man unsere Gleichungen auf die Bewegung eines Elektrons anwendet, setzt man natürlich voraus, dass das Elektron als punktförmig betrachtet werden darf (vgl. die Bemerkung von H. WEYL I. c. p. 285 unten).

Einige Anwendungen der hier aufgestellten Bewegungsgleichungen beabsichtige ich in einer folgenden Mitteilung zu behandeln.

Helsingfors, April 1923.

---

---









Q            Finska vetenskaps-societeten,  
60            Helsingfors  
F555        *Commentationes physico-*  
t.l            *mathematicae*  
Physical &  
Applied Sci.  
Serials

PLEASE DO NOT REMOVE  
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

---

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

---

**STORAGE**

